Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Zehnter Band

Tinte — Zündwaren

Mit 305 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24 Friedrichstraße 105 B

1932

Wien IX Frankgasse 4

Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V

Zusammenfassende Übersicht

der im zehnten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Zinkfarben • Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R. Hoffmann* †, Clausthal.
Wirtschaftliches • Dr. *F. Schaub*, Berlin.
Zinkverbindungen • Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Zinn • Dr.-Ing. *Peter Müller*, Frankenberg i. S.
Elektrolytische Verfahren der Gewinnung • Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien.
Zinnverbindungen • Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Zirkonium • Prof. Dr. *F. Wirth* und *L. Stuckert*, Berlin.
Zucker • Ing. Dr. *O. Wohryzek*, Diosek (Tschechoslowakei).
Zuckerwaren • Dr. *H. Fincke*, Köln.
Zugmesser • Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Zündwaren • Dr.-Ing. *L. Metz*, Berlin.
Wirtschaftliches • Dr. *F. Schaub*, Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

T

(Fortsetzung)

Tinte ist die Bezeichnung für schwarze und farbige Lösungen oder Suspensionen der mannigfachsten Materialien. Es werden als Tinten nicht nur Flüssigkeiten bezeichnet, welche zum Hervorbringen von Schriftzeichen dienen, sondern es fallen unter diesen Sammelnamen auch Flüssigkeiten, welche als Stempelfarben, Signierfarben, Ausziehtuschen, Aquarelltuschen u. s. w. verwendet werden. Sogar die Farbkompositionen, welche zum Tränken der Farbbänder für Schreibmaschinen dienen, werden manchmal als Tinten bezeichnet.

Geschichtliches. Das deutsche Wort „Tinte" stammt ursprünglich vom lateinischen „tingere" = färben ab. Im Althochdeutschen findet man „tincta" oder „dincta", woraus dann im Mittelhochdeutschen „tincte" oder „tincken" gebildet wurde. Seit dem 17. Jahrhundert ist vielfach das Wort „Dinte" üblich neben dem heute allgemein gebräuchlichen und allein richtigen „Tinte".

Wenngleich sich die erste Anwendung der Tinte nicht feststellen läßt, so reicht ihr Gebrauch doch sicher bis in die frühesten Zeiten des geschichtlichen Altertums zurück. Die ersten Anzeichen der Verwendung der Tinte fand man in den alten Kulturländern China und Ägypten; ihr Gebrauch geht parallel mit der Entwicklung des als Beschreibstoff verwendeten „Papyros", des Vorläufers unseres heutigen Papiers. Nach M. JEMETEL (L'encre de Chine, X) war der Erfinder der chinesischen Tinte oder Tusche TIEN-TSCHEN, der unter der Regierung des Kaisers HOUANGTI (2697–2597 v. Chr.) lebte. Die Tinten dieser Zeit sind fast ausschließlich aus Ruß bereitet und bilden mehr einen Lack, der mittels eines Schreibrohres oder Pinsels auf den zu beschreibenden Stoff aufgetragen wurde, eine Technik, die Japaner und Chinesen zum Teil noch heute ausüben. In Ägypten hat man Tintenschriften auf Papyrus gefunden, die trotz ihres Alters von mehreren tausend Jahren ihren vollen Glanz und ihre Schwärze bewahrt haben. Daß auch die Griechen und Römer des Altertums Tintenflüssigkeiten kannten, deren hauptsächlichster färbender Bestandteil Ruß war, geht aus den Angaben VITRUVS hervor; auch machen PLINIUS in seiner Naturgeschichte sowie DIOSCORIDES in seiner Schrift „De medica materia" Angaben über die Bereitung derartiger Rußtinten. Aus den Schriften CICEROS und einiger anderer Schriftsteller jener Zeit läßt sich nachweisen, daß man später auch den Saft der Sepia als Schreibflüssigkeit verwendete. Allen diesen Tinten haftet aber der Nachteil an, daß sie mit Wasser verhältnismäßig leicht abwaschbar sind, da sie ja nur in einer dünnen Schicht auf dem beschriebenen Material, dem Papyrus, lagern. Die ersten geschichtlichen Nachrichten über eine eisenhaltige Tinte, die also als Vorläufer der späteren Eisengallustinten zu betrachten sind, reichen auch bis in die vorchristliche Zeit zurück; ist es doch zuweilen gelungen, in Handschriften aus der Zeit vor Christi Geburt Eisen nachzuweisen. PHILO von Byzanz gibt in seiner Schrift (Veteres Mathematici) aus dem 2. Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung einen Bericht über eine Art geheime Tinte, wonach man Schriftzüge mit Galläpfelauszug, später mit eisenhaltigem Kupfersalz betupft, wodurch die Schriftzüge schwarz werden, was als erster Nachweis der Eisengallusschrift dienen kann. Auch PLINIUS macht in seiner Naturgeschichte im 35. Buch, 52. Kap., Mitteilung über die Reaktion von Granatäpfel- oder Galläpfelauszug mit Eisensalzen, die bekanntlich beide Schwarzfärbung ergeben. Außer der schwarzen Tinte war im Altertum auch farbige, vor allem rote sowie Goldtinte im Gebrauch. Die vorzugsweise verwendeten roten Farbstoffe waren sowohl anorganische wie organische. Unter den ersteren sind besonders Zinnober und Mennige zu erwähnen, u. zw. bezeichnet jenen PLINIUS als Minium. Die gebrauchten organischen Farben sind sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs; die aus dem Saft der Purpurschnecken hergestellten heiligen Tinten, deren Gebrauch nach dem Gesetz des Kaisers LEO vom Jahre 470 nur den mündigen Kaisern vorbehalten war, wurden bereits erwähnt. Später bereitete man eine rote Tinte tierischen Ursprungs auch aus den sog. Kermesbeeren, einer Schildlaus, und es war diese Tinte dem allgemeinen Gebrauch zugänglich. Ein berühmter roter Farbstoff war ferner das Drachenblut, auch indischer Zinnober genannt. Daneben fanden das aus dem Krapp gewonnene Alizarin, mit Kreide vermischt, sowie Safflor, Orseille, Columbinfarbe und Hyazinthen, mit Milch vermengt, Anwendung. Von großer Bedeutung waren im Altertum und teils noch im Mittelalter die Gold- und Silbertinten. Ursprünglich klebte man die Schrift in Form dünner Metallblättchen mittels Eiweiß oder Gummis auf; doch findet man später zahlreiche Vorschriften, nach denen feinzerriebenes, mit Wein geschlämmtes Gold mit Eiweiß und Gummi zu Tinten angerieben wurde. Die Goldschreibkunst (Chryosographie) entwickelte sich zu einem besonders in Byzanz geübten Kunsthandwerk, und selbst die oströmischen Kaiser verschmähten es nicht, sich damit aus Liebhaberei zu beschäftigen. Erwähnt sei hier noch die berühmte Bibelübersetzung des Ulfilas, der „codex argenteus", dessen Text mit Silbertinte geschrieben, während die Anfangsbuchstaben mit Gold hergestellt sind.

Im Mittelalter beschäftigten sich hauptsächlich Mönche mit Aufzeichnungen über die Herstellung von Tinten. Die zahlreichen Tintenrezepte des 15. Jahrhunderts lassen darauf schließen, daß die Gallustinten in jener Zeit schon allgemein bekannt und in Gebrauch waren, und es sei nur eine Vorschrift aus einem Altenzeller „Codex“ erwähnt, wonach man Galläpfel, mit Regenwasser oder Bier übergossen, mit einer entsprechenden Menge Vitriol vermischen und die Flüssigkeit filtrieren soll. Das Filtrat sei als gute Tinte „incaustus bonus“ zu verwenden. Eine wahre Sammlung von Tintenrezepten bietet das um das Jahr 1500 in Tegernsee angelegte „Liber illuministarum“, das sowohl Gallustinten wie auch farbige und Goldtinten beschreibt (vgl. L. ROCKINGER, „Zum bayrischen Schriftwesen“, im XII. Bd. d. Abh. d. kgl. bayr. Akad. d. Wiss.).

Im 16. Jahrhundert beschäftigten sich hauptsächlich italienische Ärzte mit Abhandlungen über Tinte. Aus den Werken des Mailänder Professors der Medizin und Mathematik, HIERONYMUS CARDANUS, sind besonders die Erörterungen über die für Tinten nötigsten Eigenschaften interessant. Es werden 4 genannt, u. zw.: 1. Die Leichtflüssigkeit, die vom Wasser herrührt. 2. Die Konsistenz (Corpulentia), die vom Gummi, teilweise auch von den Galläpfeln kommt. 3. Die Schwärze, die der Vitriol bewirkt. 4. Der Glanz, den die Schalen der Granatäpfel hervorbringen. Er schreibt daselbst auch über die Herstellung des Schreibrohrs und der Schreibfeder und erwähnt dabei solche aus Vogelfedern, auch solche aus Gold, Silber und Kupfer, welch letztere aber weniger praktisch seien.

Sehr interessante Aufschlüsse über die Kenntnisse jener Zeit in bezug auf Tinte, ihre Herstellung und die verwendeten Materialien geben uns die Schriften des ALEXIUS PEDEMONTANUS 1557, des Neapolitaners JOHANN BAPTISTA PORTA 1567. Besonders aber das Werk des venezianischen Prof. und Dr. med. PETRUS MARIA CANEPARIUS, „De atramentis cuiuscunque generis“, welches zuerst 1619 und 1620 in Venedig erschien, galt jahrhundertelang als das gründlichste Buch auf diesem Gebiet. Erlebte es doch Neuauflagen 1660 in London und 1718 in Amsterdam. Einen weiteren Beitrag zur Vervollkommnung der damaligen Kenntnisse über die bei der Tintenbildung sich vollziehenden Prozesse lieferte zu jener Zeit der große englische Naturforscher ROBERT BOYLE, und in seinen Werken: „Some Considerations touching the Usefulness of experimental Natural Philosophy“, Oxford 1663, und „Experiments and Considerations touching Colours“, London 1663, finden sich verschiedene Abschnitte, in denen er Mitteilungen über Tinte macht. Es sind daselbst Studien über Tinte niedergelegt und Farbenreaktionen beschrieben, die teilweise noch auf unsere modernen Tinten zutreffen. Ende des 16. und Anfang des 17. Jahrhunderts beschäftigten sich neben OTTO TACHENIUS 1666 besonders 2 französische Chemiker, NICOLAUS LEMERY 1645–1715 und sein Sohn LOUIS LEMERY 1677–1743, mit der Aufklärung der Reaktionen bei der Bildung der Galläpfeltinten. Von besonderem Einfluß auf die Chemie der Tinten im 17. und 18. Jahrhundert waren die Schriften des Londoner Arztes und Chemikers Dr. WILLIAM LEVIS; war er doch der erste, der im Gegensatz zu der bis dahin geltenden Ansicht feststellte, daß bei den Eisengallustinten nicht dem metallischen Eisen allein die Rolle der farbgebenden Substanz zufalle, sondern daß die Schwärze der Tinte auf einer Verbindung des Eisens mit einer adstringierende Vegetabilien enthaltenden Substanz zu suchen sei. Ausgebaut wurde diese Erkenntnis von RIBAUCOURT in seiner „Dissertation sur l'Encre ordinaire à écrire“ 1792. Von maßgeblichstem Einfluß auf die Untersuchungen über Tinte waren Ende des 18., Anfang des 19. Jahrhunderts die Entdeckung der Galläpfelsäure, unserer heutigen Gallussäure, durch SCHEELE in den Galläpfelauszügen. Die Existenz von Gerbsäure oder Tannin neben Gallussäure wurde dann 1793 durch DEYEUX bzw. 1795 von SÉGUIN nachgewiesen, und das Verhalten dieser Körper gegen Eisensalze behandeln Arbeiten von PROUST, BERTHOLLET, DAVY, TROMMSDORF, BERZELIUS, CHEVREUL, PERSOZ und PELOUZE.

Während der ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich eine große Anzahl Autoren mit der Ausarbeitung meist empirischer Rezepte; doch ist als wesentlich nur eine Beobachtung REIDS zu erwähnen, nämlich, daß die aus der Gerbsäure durch Schimmeln gewonnene Gallussäure mit Eisenvitriol einen schwärzeren Tintenfarbstoff zu bilden vermöge als erstere. Im übrigen beschäftigte man sich in dieser Zeit hauptsächlich damit, die Galläpfel durch billigere Ausgangsmaterialien für die Gerbstoffgewinnung zu ersetzen; doch mußte man einsehen, daß alle Ersatzmittel nicht Tinten von gleicher Güte wie Galläpfel liefern.

Im Jahre 1832 machte eine von BERZELIUS aus vanadinsaurem Ammon und Galläpfelextrakt hergestellte Schreibtinte viel von sich reden; doch sah man die darauf gesetzten Hoffnungen getäuscht, da diese Tinte ihre Schwärze bei längerer Einwirkung der Luft leider verliert. Das Jahr 1847 brachte dann einen bedeutsamen Fortschritt für die Tintenfabrikation, u. zw. durch die von dem deutschen Prof. F. J. RUNGE durch Einwirkung minimaler Mengen von gelbem chromsaurem Kalium auf Blauholzextrakt hergestellten Blauholztinten, die neutral reagierten, also Stahlfedern nicht angriffen.

Von einschneidenster Bedeutung für die gesamte Tintenindustrie war aber das Jahr 1856; es brachte die Patentierung der sog. Alizarintinte von AUG. LEONHARDI in Dresden (*Hann. P.* vom 4. Januar 1856; vgl. Mittlg. d. Hann. Gew.-Ver. 1856, 153; *Dinglers polytechn. Journ.* 1856, 142), deren Einführung eine vollkommene Umwälzung in der Fabrikation der Eisengallustinten zur Folge hatte. Die Gallustinten der zurückliegenden Zeiten waren alles mehr oder weniger Suspensionstinten, welche den färbenden Bestandteil dieser Tinten in Form von gerbsaurem und gallussaurem Eisen, ev. neben etwas Blauholzabkochung, fertig gebildet enthielten. Die Eisenoxydsalze sind unlöslich und daher in der Tinte nur suspendiert und mußten durch Gummizusatz in der Schwebe gehalten werden. Die Tinten nach der LEONHARDIschen Erfindung sind aber klar filtrierbare Lösungen, welche die Gerb- und Gallussäure und Eisen nebeneinander enthalten; dieser fast farblosen Lösung ist ein sog. vorläufiger Farbstoff in Form von Indigosulfosäure zugesetzt, die einmal dazu dient, das Geschriebene sichtbar zu machen, andererseits die Tinte als klare Lösung zu erhalten, indem sie die Bildung der unlöslichen Eisenoxydsalze verzögert. Die Bildung der Schwärze der Tinte, des endgültigen Farbstoffs, d. h. des gerb- und gallussauren Eisenoxyds, erfolgt erst während des Eintrocknens der Schrift auf dem Papier infolge Neutralisation der freien Säure durch den Ammoniakgehalt der Luft unter

gleichzeitiger Oxydation. Da diese Tinten als Lösungen zum Teil in das Papier eindringen, haften sie nach erfolgter Oxydation weit besser auf bzw. in dem Papier als die alten Suspensionstinten, die hauptsächlich nur auf der Oberfläche des Papiers auflagen. Da LEONHARDI seiner Tinte anfänglich etwas Krapp zusetzte, der ja bekanntlich Alizarin enthält, so gab er ihr den Namen „Alizarintinte". Später wurde die Indigosulfosäure, die der Tinte eine blaugrüne Farbe gab, durch wasserlösliche saure Anilinfarbstoffe ersetzt, und es ist heute, dank der Entwicklung der Teerfarbenindustrie, möglich, blau, violett, rot, braun und schwarz aus der Feder fließende Eisengallustinten herzustellen.

Die mit dem Jahre 1856 durch die Entdeckung des Mauveins durch PERKIN einsetzende Teerfarbenindustrie zeitigte aber die 3. Hauptklasse der modernen Tinten, nämlich die der bis dahin unbekannten Anilinfarbstofftinten; es seien von ihnen besonders die Indulintinte von COUPIER und COLLIN 1873 und die heute allgemein beliebte rote Eosintinte erwähnt. Die außergewöhnliche Löslichkeit des Methyl- bzw. Krystallvioletts führte zur Herstellung der Hektographentinten mit ihrer ungeahnten Vervielfältigungsmöglichkeit.

C. H. VIEDT veröffentlichte 1874–1875 in *Dinglers polytechn. Journ.* **214** ff. mehrere Abhandlungen, worin eine große Anzahl recht brauchbarer Rezepte für Tinten verschiedenster Art, besonders aber manche interessante Beobachtung über den Chemismus der Tintenbildung enthalten ist. In eingehendster Weise, vom Standpunkt der modernen wissenschaftlichen Chemie aus, studierten dann SCHLUTTIG und NEUMANN in ihrem 1890 erschienenen Werk „Die Eisengallustinten" die chemischen Vorgänge bei der Bildung dieser Tintensorten. Veranlassung zu dieser Schrift bot die einsetzende Konkurrenz zwischen den Eisengallustinten von dokumentarischem Wert und den wohl bei dem Publikum wegen mancher angenehmer Eigenschaften beliebten Blauholztinten, denen aber leider die Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft und somit ein bleibender Wert fehlt. Dem Vorgehen der Firma LEONHARDI ist es zu danken gewesen, daß 1888 seitens des deutschen Reichskanzleramtes Grundsätze für amtliche Tintenprüfungen erlassen wurden, die es ermöglichten, manchem unerlaubten Gebaren von Tintenfabrikanten und Händlerkreisen einen Riegel vorzuschieben; war es doch vorgekommen, daß für die Herstellung von Dokumenten ungeeignete Blauholztinten als Alizarintinten in den Handel gebracht wurden. Die erwähnten behördlichen Prüfungsvorschriften wurden von SCHLUTTIG und NEUMANN in ihrer schon genannten Schrift „Die Eisengallustinten" kritisch beleuchtet. Den vom MATERIALPRÜFUNGSAMT ausgearbeiteten Grundsätzen über amtliche Tintenprüfungen liegen neben den durch SCHLUTTIG und NEUMANN gesammelten Erfahrungen Studien zugrunde, die von HINRICHSEN in seinem Buch „Die Untersuchung der Eisengallustinten", 1909, veröffentlicht worden sind. Ein kritischer Punkt bei den Eisengallustinten ist und bleibt immer der Säuregrad, da sich einerseits Leichtflüssigkeit und Haltbarkeit, andererseits Angreifbarkeit der Stahlfedern diametral gegenüberstehen. Je saurer die Tinte ist, um so leichtflüssiger und haltbarer ist sie, aber umsomehr wird die Stahlfeder angegriffen und umgekehrt. Das richtige Maß zu finden, ist Sache des Fabrikanten.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, brachte die *I. G.* eine Farbstofftinte heraus, deren Schrift die chemischen Eigenschaften der Eisengallustintenschrift, besonders Lichtechtheit und Wasserfestigkeit, aufwies. Es waren Lösungen von Farbstoffen von der allgemeinen Formel 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure + 2 p-Phenylendiamin + 2 m-Phenylendiamin, *D. R. P.* 430582, 431369, 458803, denen entweder freies Alkali oder Formaldehyd bzw. formaldehydabspaltende Mittel beigemengt wurden. Schließlich wurden die Beimengungen vermieden, indem sofort von den Ammon- oder Alkaliammoniumsalzen ausgegangen worden ist. Der allgemeine Charakter der Tinte war alkalisch. Diese Tinte war also eine Kampfansage der alten sauren Eisengallustinte, über die langjährige Erfahrung und Beobachtung vorliegen. Bei der einerseits vorhandenen konservativen Gesinnung, andererseits bei der großzügigen Nichtbeachtung der Gebrauchsanweisungen des Verbraucherpublikums bestand die Gefahr einer heillosen Verwirrung. Denn beim Mischen der beiden Tinten, sei es durch nichtgründliches Reinigen der Tintenfässer oder Füllfederhalter u. s. w., entstehen Ausscheidungen und somit eine völlige Unbrauchbarkeit. Es hätte mit einem Schlag die alte Tinte verschwinden müssen, was praktisch nicht durchführbar ist. So blieb vorderhand die alte Eisengallustinte Sieger über die junge, noch nicht lange beobachtete Farbstofftinte der *I. G.*

Herstellung. Man teilt die verschiedenen Tintensorten zweckmäßig teils nach ihrer Zusammensetzung, teils nach ihrem Verwendungszweck in nachstehender Weise ein: 1. Eisengallus-Schreib- und Kopiertinten; 2. Blauholz-Schreib- und Kopiertinten; 3. Teerfarbstoff-, sog. Anilintinten und Hektographentinten; 4. Stempelfarben; 5. Zeichen- und Signiertinten; 6. Mineralfarbentinten, Metalltinten, Glastinten; 7. Autographie- und Lithographietinten und -tuschen; 8. Sympathetische bzw. Geheimtinten; 9. Schreibmaschinenfarben der Schreibmaschinenfarbbänder. Die unter 6–8 angeführten Tintensorten sind für die heutige Tinten-Großindustrie von untergeordneter Bedeutung. In ihrer Herstellung eingehender sollen nur Eisengallus- und Blauholz- sowie Anilinfarbstofftinten behandelt werden; der Fabrikation der Schreibmaschinenbänder soll ein besonderer Abschnitt gewidmet sein. Das zu Sagende gilt in gleicher Weise für Schreib- und Kopiertinten; sind doch die Anforderungen, welche in bezug auf Güte gestellt werden, für beide die gleichen, und unterscheiden sich die einzelnen Sorten im wesentlichen eigentlich nur durch die Menge der in ihnen gelösten Rohstoffe, abgesehen von einigen die Kopierfähigkeit erhöhenden Zusätzen, weshalb von einer getrennten Behandlung abgesehen werden kann.

1. Eisengallustinten. Die wesentlichste Rolle bei ihrer Herstellung spielt die Gewinnung des Gerbstoffs, wobei an das Rohmaterial die Forderung gestellt werden muß, daß es in möglichst hohem Prozentsatz eisenbläuende Gerbsäure liefert. Das für die heutige Tintenindustrie hochwertigste Material dürften die Aleppogallen mit etwa 58% und die chinesischen Zacken- sowie die Pflaumengallen mit bis über 77% Gerbstoffgehalt darstellen. Die von verschiedenen Seiten zur Tintenfabrikation empfohlenen Myrobalanen enthalten nur 32% gerbende Substanz.

Über Eisenvitriol s. Bd. IV, 311. Das Wasser soll möglichst weich, frei von H_2S, Nitraten und größeren Mengen *Ca*- und *Mg*-Salzen sein.

a) Man stellt sich aus dem durch Schrotmühlen gröblich zerkleinerten Gerbmaterial einen wässerigen Extrakt her, der auch käuflich zu haben ist, bestimmt dessen Gehalt und nimmt davon soviel, wie nötig ist, für die Herstellung eines bestimmten Quantums Tinte.

b) Man geht von den trockenen pulverisierten Tanninen aus, die in den verschiedensten Graden der Reinheit im Handel sind.

Ausdrücklich sei hier noch besonders erwähnt, daß für die Weiterverarbeitung der Gerbmaterialauszüge nicht der Gehalt an Gerbsäure allein, sondern vielmehr der an Gerb- und Gallussäure maßgeblich ist, da die Mengen der Eisenverbindungen dieser beiden Substanzen ausschlaggebend für den Wert einer Tinte sind.

Um nunmehr die durch Vereinigung der Eisenoxydulsalzlösung mit der Lösung der Gallussubstanz gebildete, nur schwach gefärbte Tinte vor der vorzeitigen Bildung der schwarzen, lichtbeständigen, unlöslichen Eisengallusverbindung, eben jenem endgültigen Tintenfarbstoff, der erst durch Oxydation auf dem Papier entstehen soll, zu schützen, ist der Zusatz sauer reagierender Körper erforderlich. Hierzu diente früher die Indigosulfosäure.

Die in der vorstehend beschriebenen Weise bereitete Tinte wird zumeist Muttertinte oder auch Tintenkörper genannt. Durch Zusatz von geringen Mengen verschiedener saurer Anilinfarbstoffe werden die unterschiedlichen Tintensorten des Handels, wie: die blaugrün fließende Alizarintinte, die blau fließenden Reichstinten, Anthracentinten, Aleppotinten, die blauschwarz fließenden Schultinten, Gallustinten u. s. w. bereitet. Die mit den vorläufigen Farbstoffen gefärbten Tinten werden dann noch mit geringen Mengen antiseptisch wirkender Stoffe, zumeist Phenol, Chlor-m-kresol u. s. w., versetzt und bedürfen dann noch einer längeren Lagerzeit bzw. einer Filtration, ehe sie verfüllt und in den Handel gebracht werden.

In den Grundsätzen für amtliche Tintenprüfungen vom 3. Juli 1888 finden sich nachstehende Vorschriften für Urkunden- und Schreibtinte:

Urkundentinte ist eine Eisengallustinte von etwa folgender Zusammensetzung: 23,4 *g* Tannin, 7,7 *g* Gallussäure (kryst.), 30 *g* Eisenvitriol, 10 *g* Gummi arabicum, 10 *g* Salzsäure von 25% und 1 *g* Carbolsäure je 1 *l*. Sie liefert nach 8tägigem Trocknen an der Luft tiefdunkle Schrift. Sie muß mindestens 27 *g* wasserfreie Gerb- und Gallussäure und 4 *g* Eisen (als Metall berechnet) in 1 *l* enthalten. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 27 *g* wasserfreier Gerb- und Gallussäure 6 *g* in 1 *l* nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5 : 1 und 6,75 : 1 liegen. Die Tinte muß mindestens 14tägige Haltbarkeit im Glase besitzen; d. h. sie soll nach dieser Zeit weder Blätterbildung noch Wandbeschlag noch Bodensatz zeigen. Die 8 Tage alten Schriftzüge müssen nach Waschen mit Wasser und Alkohol (85 und 50%) tiefdunkel bleiben. Die Tinte muß leicht aus der Feder fließen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Schreibtinte soll die gleichen Eigenschaften wie Urkundentinte besitzen; jedoch sind die damit hergestellten Schriftstücke weniger dunkel gefärbt. Sie enthält etwa: 15,6 *g* Tannin, 5,1 *g* Gallussäure (kryst.), 20 *g* Eisenvitriol, 10 *g* Gummi arabicum, 10 *g* Salzsäure von 25% und 1 *g* Carbolsäure in 1 *l*. Der Gehalt an wasserfreier Gerb- und Gallussäure soll mindestens 18 *g*, an Eisen (als Metall berechnet) mindestens 2,6 *g/l* betragen. Andererseits darf der Eisengehalt bei Gegenwart von 18 *g* wasserfreier Gerb- und Gallussäure 4 *g/l* nicht übersteigen. Das Verhältnis von wasserfreier Gerb- und Gallussäure zu Eisen muß demnach zwischen 4,5 : 1 und 6,75 : 1 liegen.

Zum Nuancieren der Gallustinten und Herstellung der sog. Alizarintinten können nachstehende saure Anilinfarbstoffe in Mengen von 0,1 – 0,2% dienen: Cyanol extra, Säuregrün B, Naphtholschwarz L 115, Naphtholblauschwarz, Wasserblau RB, Nerazin G.

In den folgenden Vorschriften (B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* 45, 431 [1921]) ist Eisenvitriol durch Eisenchlorür ersetzt und bedeutet Klasse 0 Urkundentinte, Klasse 1 beste Schreibtinte.

	Klasse				
	0	1	2	3	4
Tannin	28	19	15	12	10
Gallussäure (kryst.)	7	5	3	3	2
Eisenchlorürlösung etwa 15%	30	20	15	12	10
Salzsäure 20–22° *Bé*	8	8	8	7	7
Anilinfarbstoff	3–6	3–6	3–6	3–6	3–6
Carbolsäure	1	1	1	1	1
Wasser	1000	1000	1000	1000	1000

Auch mit dem Ferrisulfatchlorid, $FeSO_4Cl + 6 H_2O$ (Bd. IV, 332), lassen sich gute Eisengallustinten herstellen (B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* 45, 844 [1921]).

	Klasse				
	0	1	2	3	4
Tannin 80%	27	17	14	12	10
Gallussäure (kryst.)	6	6	5	5	3
Ferrisulfatchlorid	30	18	16	14	10
Oxalsäure	3	3	–	–	–
Salzsäure, roh 20° *Bé*	–	–	7	7	6
Anilinfarbstoff	3	3	3	2,5	2,5
Carbolsäure	1	1	1	1	1
Wasser	1000	1000	1000	1000	1000

Galluskopiertinten sind etwa doppelt so konzentriert wie die Schreibtinten und enthalten noch Zusätze von etwa 2,5% Glycerin oder Zucker u. s. w. Gute Tinten erhält man nach folgendem Rezept (B. WALTHER, a. a. O.): 1000 *g* Wasser, 40 *g* Tannin, 10 *g* Gallussäure, 35 *g* Eisensulfat oder 37 *g* Ferrisulfatchlorid, 3,3 *g* *konz.* Schwefelsäure, 10–15 *g* Anilinfarbstoff, 80 *g* Zuckersirup, 1 *g* Phenol.

Prüfung. Die Ermittlung des Gehaltes der Tinten an Gerb- und Gallussäure hat nach dem vom MATERIALPRÜFUNGSAMT in Dahlem ausgearbeiteten Verfahren durch Ausschüttlung der Tinte mit Essigäther und Wägung des nach Verdunsten des Essigäthers verbleibenden Rückstandes zu erfolgen. Der Rückstand wird als Gerb- und Gallussäure angesprochen, wenn der Jodverbrauch von 0,1 *g* des Rückstandes bei Gegenwart von 2 *g* Natriumbicarbonat mindestens 0,5 *g* Jod beträgt. Liegt der Jodverbrauch unter 0,5 *g*, so gilt die Probe als nicht bedingungsgemäß. (Über die innezuhaltenden Versuchsbedingungen s. HINRICHSEN, Die Untersuchung der Eisengallustinten, S. 85 ff., 100–101.) Die Prüfung auf Haltbarkeit der Tinte im Glas ist nach SCHLUTTIG und NEUMANN (Eisengallustinten, S. 79, 1890, HINRICHSEN a. a. O., S. 126) vorzunehmen.

Die Prüfung auf Auswaschbarkeit erfolgt nach dem von SCHLUTTIG und NEUMANN vorgeschlagenen Streifenverfahren mit Wasser, 85- und 50%igem Alkohol (HINRICHSEN a. a. O., S. 125). Der Säuregrad wird am einfachsten mit dem Foliencolorimeter nach WULFF bestimmt.

2. Blauholztinten. Diese werden fast ausschließlich aus Blauholzextrakt (Bd. V, 122) und Kaliumchromat sowie dem Desinficiens hergestellt. Zum Unterschied von den Eisengallustinten lassen sich die mit Blauholztinten hergestellten Schriftzüge leicht vom Papier entfernen. Sie besitzen aber infolge ihres hohen Farbstoffgehalts meist eine große Kopierfähigkeit, zeichnen sich durch große Billigkeit aus und greifen, da sie meist keine freie Mineralsäure enthalten, die Stahlfedern nicht an.

Bei der Fabrikation der Blauholztinten finden neben den einfach chromsauren Salzen, die den Vorzug besitzen, daß die damit hergestellten Schriften unverändert schwarz bleiben, noch andere chromsaure Salze, wie Kaliumbichromat, Chromalaun u. s. w., Verwendung.

Blauholztinte nach C. H. VIEDT (*Dinglers polytechn. Journ.* 217, 73). 15 Tl. Blauholzextrakt werden in 900 Tl. Wasser gelöst, vom Satz dekantiert und aufgekocht, hierin löst man dann 4 Tl. krystallisierte Soda und fügt tropfenweise unter Umrühren eine Lösung von 1 Tl. Kaliumchromat in 100 Tl. Wasser hinzu.

Rote Blauholzkopiertinte nach E. DIETERICH (Manual 1913, 622). 600 cm^3 Blauholzextraktlösung (1 Tl. Extrakt auf 5 Tl. Wasser) werden mit 1,5 *g* *konz.* Schwefelsäure 15' erwärmt. Unterdessen löst man 40 *g* Aluminiumsulfat in 400 cm^3 Wasser, fügt unter Rühren 40 *g* Kaliumcarbonat, hierauf 40 *g* Oxalsäure hinzu und erwärmt bis zur völligen Lösung. Nach Hinzugabe von 3 *g* Kaliumbichromat

gießt man diese Lösung in dünnem Strahl in die Blauholzextraktlösung, erwärmt 15′ im Dampfbad und verdünnt auf 1 *l*. Hierauf werden noch 10 *g* Gummi arabicum und 1 *g* Phenol zugesetzt und die Tinte nach 14tägigem Stehen auf Flaschen abgefüllt. Die Tinte fließt rötlich aus der Feder, wird bald schwarz und besitzt vortreffliche Kopierfähigkeit. Ein anderes Rezept s. B. WALTLER, a. a. O.

Blauholzschreibtinte, sog. Kaisertinte, nach E. DIETERICH (Manual **1913**, 623): 200 Tl. Blauholzextraktlösung werden mit 500 Tl. Wasser erhitzt, bei 90° tropfenweise mit einer Lösung von 2 Tl. Kaliumbichromat, 50 Tl. Chromalaun und 10 Tl. Oxalsäure in 150 Tl. Wasser versetzt, $^1/_2{}^h$ auf 90° erwärmt, mit Wasser auf 1000 Tl. ergänzt und dann noch 15 Tl. Gummi arabicum und 1 Tl. Phenol hinzugefügt.

Nach einem neueren Rezept (B. WALTHER, a. a. O.) löst man 24 (20) *kg* Blauholzextrakt in 900 *l* heißem Wasser, gibt eine Lösung von 3 (2,5) *kg* Kaliumbichromat in 100 *l* warmem Wasser hinzu, kocht $^1/_4{}^h$ und versetzt schließlich mit 15 *kg* Salzsäure (20—22° *Bé*) und 1 *kg* Carbolsäure. Man läßt die Tinte etwa 8 Tage lagern.

Blauholztintenpulver nach PLATZER (*Dinglers polytechn. Journ.* **154**, 158): 100 Tl. Blauholzextrakt, 1 Tl. Kaliumbichromat, 10 Tl. Indigocarmin, alles feinst gepulvert, werden gemischt. Um daraus Tinte zu bereiten, soll 1 Tl. dieses Pulvers in 24 Tl. Wasser gelöst werden.

3. Anilin- oder Teerfarbstofftinten. Die enorme Zahl von Farbstoffen, welche die Teerfarbenindustrie heute bietet, ermöglicht es der Tintenfabrikation, Tinten jedes beliebigen Farbtons herzustellen. Bei der Auswahl der entsprechenden Farbstoffe ist aber vor allem auf möglichste Lichtechtheit zu sehen, und in dieser Beziehung vermögen die in Betracht kommenden Farbstofftinten heute noch nicht genügend Gewähr für Dauerhaftigkeit zu bieten, weshalb diese keinesfalls zur Anfertigung von Schriftstücken verwendet werden dürfen, welchen dokumentarischer Wert zukommen soll. Durch die zahlreichen und zumeist schönen und leuchtenden Farbtöne erfreuen sich die Farbstofftinten bei einem gewissen Teil des schreibenden Publikums großer Beliebtheit. Auch ihre Leichtflüssigkeit, die ein angenehmes Schreiben bedingt, sowie ihre meist gute Haltbarkeit im Glase tragen hierzu bei. Da die meisten Farbstofftinten neutral reagieren, werden die Stahlfedern nicht angegriffen, was ebenfalls zu ihren Vorzügen zählt. Da die zur Tintenfabrikation geeigneten Teerfarbstoffe auch vielfach eine außerordentlich große Löslichkeit besitzen, so ist es möglich, damit Kopiertinten von sehr großer Kopierfähigkeit herzustellen, die dennoch ein angenehmes Schreiben gestatten. Mit einem Wort, die Teerfarbstofftinten würden als ideale Tinten zu bezeichnen sein, wenn ihre Vergänglichkeit weniger groß wäre; kommen doch Teerfarbstoffschriften vor, die dem direkten Sonnenlicht nur wenige Tage, ja wenige Stunden widerstehen. Ein weiteres Moment, welches die beliebige Verwendung der Teerfarbstoffe stark beschränkt, ist das eigentümliche Verhalten der Farbstoffe gegen die Papierfaser. Gelingt es doch mitunter nicht, mit Farbstoffen gleichen Farbtons auf dem gleichen zum Schreiben geeigneten Papier scharf begrenzte Schriftzüge zu erzeugen; dieses sog. Ausstrahlen ist als eine individuelle Eigenschaft der einzelnen Farbstoffe zu betrachten.

Die Herstellung der Teerfarbstofftinten ist im allgemeinen außerordentlich einfach, da sie nur in einem Auflösen der geeigneten Farbstoffe in entsprechender Konzentration in destilliertem Wasser besteht, wozu am besten Glas- oder emaillierte Gefäße, weniger Metallgefäße geeignet sind. Zur Verbesserung der Schreibfähigkeit dienen in einigen Fällen Zusätze von etwas Gummilösung, zur Vergrößerung der Haltbarkeit geringe Mengen Antiseptica. Bei Kopiertinten werden, um erhöhte Kopierfähigkeit zu erreichen, Zucker, Dextrin, Glycerin u. s. w. zugegeben. Bei der Bereitung von Tintenfarbtönen durch Mischung verschiedener Farbstofflösungen ist natürlich zu beachten, daß nicht basische und saure Farbstoffe vereinigt werden, da dann Ausfällungen, welche mitunter erst nach einiger Zeit erfolgen, vorkommen können.

Zur Darstellung von Anilintinte werden 15—20 *g* nachstehender Farbstoffe nebst 4—5 *g* Gummi arabicum in 1 *l* Wasser gelöst und die Lösung mit 5 cm^3 alkoholischer Salicylsäurelösung (1 : 10) versetzt. Soll die Tinte kopierfähig sein, so gibt man noch 10 *g* Gummi und 50 *g* Glycerin hinzu.

Für rote Tinte: Diamantfuchsin, Neufuchsin O, Rhodamin B extra, Pyronin, Erythrosin bläulich, Eosin, Cyanosin, Phloxin.

Für dunkelblaue Tinte: Wasserlösliche Induline, Neublau, Cyanol extra, Paraphenylenblau, Metaphenylenblau. Für blaue Tinten: Methylenblau, Neumethylenblau, Patentblau. Für violette Tinten: Mischungen von Methylenblau und Safranin, Methylviolett, Krystallviolett.

Für grüne Tinten. Malachitgrün ev. mit Zusatz von Auramin, Brillantgrün.

Für orange Tinten Acridinorange oder Mischungen von Safranin und Auramin. Für gelbe Tinten Diamingoldgelb.

Für schwarze Tinten Eine Mischung von viel Krystallviolett, Viktoriagrün und wenig Bismarckbraun, ferner Indophenin B, Echtschwarz, Azingrün u. dgl., in Essigsäure, schließlich Diaminschwarz und Benzoschwarz, beide Farben in einer Mischung von Soda- und Glaubersalzlösung.

Zur Untersuchung der verschiedenen Teerfarbstoffmarken auf Lichtechtheit, Reinheit und Konzentration der verschiedenen Marken untereinander sowie der Feststellung des für die Tintenfabrikation günstigsten Lösungsprozentsatzes bedient man sich mit Vorteil der von SCHLUTTIG und NEUMANN für die Untersuchung der Eisengallustinten angegebenen sog. Streifenmethode. Des Näheren hierüber vgl. SCHLUTTIG und NEUMANN, Eisengallustinten 1890, Dresden. Für den vorerwähnten Zweck sei nur noch bemerkt, daß man auf gutes Schreibpapier, das in Spannrahmen eingeklemmt ist, am besten von 1%igen Lösungen der verschiedenen zu untersuchenden Farbstoffe Streifen laufen läßt. Aus der Form der Streifen selbst kann man bei einiger Übung und Erfahrung vielmals schon auf entsprechende Eignung der Farbstoffe für die Tintenfabrikation wichtige Schlüsse ziehen. Schneidet man aus den erhaltenen Streifenbogen, quer zur Laufrichtung, etwa 2–3 *cm* breite Streifen heraus, so hat man ein wertvolles Vergleichsmaterial, da die verschiedenen Farbstofflösungen sich in dem entsprechenden Quertreifen, also in gleicher Höhe, immer unter gleichen Bedingungen befunden haben. Diese Querstreifen benutzt man dann, zur Hälfte mit einem lichtundurchlässigen Material bedeckt, mit oder ohne Glasbedeckung, zur Bestimmung der Lichtechtheit bzw. Wetterbeständigkeit. An einem anderen Teil der Querstreifen kann man die Kopierfähigkeit und das Ausstrahlen studieren. Durch Einlegen der Querstreifen in destilliertes Wasser, unter Einhaltung gleicher Zeiten, läßt sich auch die sog. Wasserfestigkeit oder Auswaschbarkeit, die in der substantiven Anfärbung der Papierfaser bedingt ist, leicht feststellen.

Hektographentinten. Schon das Wort „Hektograph" (100-Schreiber) läßt auf die Hauptanforderung schließen, welche man an diese Tintensorte stellt. Da es sich um Tinten handelt, welche man zu Vervielfältigungszwecken vermittels der bekannten Hektographenblätter oder -massen verwendet, von denen man die Herstellungsmöglichkeit bis zu 100 Abzügen und mehr fordert, so ist es leicht zu verstehen, daß diese Tinten eine außerordentlich hohe Farbstoffkonzentration besitzen müssen. Bei der Auswahl der zur Herstellung dieser Tintensorten dienenden Farbstoffe hat man deshalb das Hauptaugenmerk auf eine außerordentlich hohe Löslichkeit der betreffenden Farbstoffe zu richten, während die Lichtbeständigkeit etwas in den Hintergrund treten kann; handelt es sich doch zumeist um Massenvervielfältigungen minder bedeutungsvoller Schriftstücke. Es ist einleuchtend, daß die Schreibfähigkeit der Hektographentinten, bei der großen Menge der in ihnen enthaltenen Stoffe, meist nicht gut sein kann. Besonders der früher viel empfohlene und angewendete Zusatz von Alkohol und Glycerin, durch den man eine größere Menge Farbstoff in Lösung bringen kann, führte zu Tinten, mit denen zu schreiben wenig angenehm war. Durch Verdunsten des Alkohols in der Feder trat schon während des Schreibens eine Verdickung der Tinte ein, was eine stockende, meist unsaubere Schrift bedingte. Heute verwendet man Zusätze, wie z. B. Acetin, welche dem gleichen Zwecke dienen, ohne jedoch die genannten unangenehmen Begleiterscheinungen zu zeitigen. Außerdem besitzen wir jetzt wasserlösliche Farbstoffe von ganz außergewöhnlicher Löslichkeit, von denen ganz besonders das Krystallviolett hervorgehoben sei. Zweifellos sind die mit diesem Farbstoff hergestellten Hektographentinten diejenigen von größter Abzugsfähigkeit bei gleichzeitig angenehmster Schreibfähigkeit. Außerdem werden für die Herstellung von Hektographentinten besonders empfohlen: für Grün Brillant- und Malachitgrün, für Rot Fuchsin, für Gelb Auramin.

Schwarze Tinte 15 Tl. Nigrosin, wasserlöslich, 40 Tl. Spiritus, 100 Tl. Glycerin, 5 Tl. Essigsäure, 500 Tl. Wasser.

Rote Tinte 100 Tl. Diamantfuchsin, 100 Tl. Glycerin, 100 Tl. Spiritus, 700 Tl. Wasser.

Violette Tinte 100 Tl. Methylviolett, 80 Tl. Essigsäure 20%ig, 820 Tl. Wasser.

Blaue Tinte 100 Tl. Anilinblau, 100 Tl. Glycerin, 800 Tl. Wasser.

4. Stempelkissentinten und Stempelfarben (s. auch Bd. **VI**, 74). Je nach dem Material, aus welchem die zur Übertragung dienenden Stempel gefertigt sind, je nachdem Stempel aus Gummi oder Metall verwendet werden, muß die Zusammensetzung der Stempelfarben eine andere sein.

Man verwendet zur Bereitung der für Gummistempel bestimmten Farben hauptsächlich hochkonzentrierte Auflösungen von Teerfarbstoffen der schon bei den Hektographen- sowie Anilinschreibtinten genannten Marken in verdünntem Glycerin, ev. Äthylenglykol. Die richtige Wahl der

Konzentration der Farbstofflösungen sowie deren Verhältnis zur angewendeten Glycerinmenge ist bestimmend für das genügend schnelle Eintrocknen der gemachten Abdrücke auf den verschiedenen Materialien.

Für Stempel, welche in Metall graviert sind, müssen hier Kompositionen gewählt werden, welche sog. nichttrocknende Öle enthalten, und Fettfarbstoffe (Bd. V, 256), die ev. in Ölsäure löslich sind. Sämtliche Stempelfarben werden zum Gebrauch auf Stempelkissen übertragen, von denen sie durch den Stempel entnommen werden. Diese Stempelkissen bestehen aus einer imprägnierten, d. h. nicht mehr saugfähigen Holz- oder Pappunterlage, worauf als Farbträger eine Filzauflage durch ein darüber gespanntes Baumwollgewebe festgehalten wird. Um die Stempelkissen vor dem Verstauben zu schützen, werden die Kissen in ein entsprechend großes Blechkästchen eingesetzt. Bei der Zusammenstellung von ölhaltigen Stempelkissenfarben ist die richtige Wahl der Ölmenge eine Hauptbedingung, da andernfalls die Stempelabdrücke leicht einen unangenehmen Fettrand erhalten.

Für Gummistempel. Nach DIETERICH (Manual **1913**, 524, 550): 2 Tl. Methylviolett und 15 Tl. gelbes Dextrin werden warm in 15 Tl. destilliertem Wasser gelöst; man fügt 70 Tl. Glycerin hinzu und ergänzt das verdunstende Wasser wieder. Nach BUCHHEISTER (Vorschr.-Buch **1898**, 312): 45 Tl. Lampenruß, 20 Tl. Gummi arabicum, 20 Tl. Glycerin und 15 Tl. Wasser werden durch anhaltendes Reiben auf das innigste vermischt.

Für Metallstempel: 3 Tl. fettlösliches Anilinblau werden mit 5 Tl. roher Ölsäure innig verrieben und unter Erwärmen auf 40° mit 95 Tl. Ricinusöl versetzt. An Stelle des Anilinblaus können andere fettsaure Salze von basischen Farbstoffen benutzt werden.

Nach W. REISSIG soll besonders zum Abstempeln von Brief- und Stempelmarken (ELSNERS Chem.-techn. Mittlg. **32**, 115) ein Gemisch von 20 Tl. gekochtem Leinölfirnis, 6 Tl. feinstem Lampenruß und 2–5 Tl. Eisenchlorid dienen.

Die sog. dauernden Stempelkissen enthalten nach HELFERICH (Manual **1913**, 525) eine mit Anilinfarben gefärbte Stempelkissenmasse, die aus Pflanzenleim und Glycerin besteht.

Stempelkissenmasse: 35 *g* Agar-Agar werden mit 300 *g* Wasser aufgekocht, die durch Tuch filtrierte Lösung mit 600 *g* Glycerin (*spez. Gew.* 1,23) versetzt und mit Wasser auf 1000 *g* verdünnt. Die Masse erstarrt beim Erkalten.

Violettes Stempelkissen: 1000 *g* Stempelkissenmasse werden in kleine Stücke zerschnitten, in einer Schale durch Erhitzen auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 60 *g* Methylviolett unter Rühren bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die Lösung gießt man in Blechkästen, in denen sie erstarrt, überzieht die Kästen mit Mull oder Schirting und leimt sie in den Stempelkästen fest.

Als einer besonderen Art Stempelfarben sei der Fleischstempelfarben gedacht, welche unter Verwendung ungiftiger Farben hergestellt sein müssen. Näheres s. EDELMANN, Über Fleischstempelfarben. Deutsche tierärztl. Wochenschau **1898**, Nr. 10. Zu ihrer Herstellung kann das *D. R. P.* 105 107 [1897] von A. LEONHARDI, Dresden, dienen, nach welchem als Farbstoffe sog. Fettfarben, als Lösungsmittel flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol u. s. w., und als Verdickungsmittel Harze, Terpene, feste Kohlenwasserstoffe, feste Fette, Fettsäuren, feste Alkohole, Ester u. s. w. verwendet werden.

Rote Fleischstempelfarbe: 5–20% rote Fettfarbe, 5% Kolophonium, 75–90% Benzin. Es können auch blaue, gelbe, braune, schwarze, violette Farben verwendet werden.

5. Wäschezeichentinten und -stempelfarben. Sie sollen dazu dienen, Gewebe, welche dem Wasch- und Bleichprozeß unterworfen werden, dauerhaft zu markieren; sie müssen möglichst allen üblichen Wasch- und Bleichmitteln widerstehen. Das einzige Material, welches dieser Forderung als färbendes Mittel eigentlich vollkommen entspricht, ist die Kohle, d. h. der Ruß. Deshalb sind die bereits erwähnten, mit Ruß bereiteten Stempelfarben bei entsprechender Zusammensetzung meist auch als gute Wäschestempelfarben zu verwenden. Im übrigen basieren die meisten Vorschriften zur Herstellung von Wäschezeichentinten entweder auf der Verwendung von Silbernitrat oder auf der Bildung von Anilinschwarz durch Wechselwirkung von Kupfersalzen und salzsaurem Anilin. Bei Anwendung der Anilinschwarztinte wird die Faser leicht brüchig (Salzsäurewirkung), weshalb fast nur die Silbertinte, ev. unter Zusatz von etwas Ruß, benutzt wird.

Silber-Wäschestempelfarbe: 5 Tl. Silbernitrat, 10 Tl. Ammoniakflüssigkeit (10%), 5 Tl. arabisches Gummi, 7 Tl. Natriumcarbonat und 12 Tl. destilliertes Wasser werden gemischt und erwärmt, bis die Flüssigkeit schwarz wird. Die Tinte kann sowohl als Wäschestempelfarbe als auch zum Schreiben mit einer Kielfeder benutzt werden. Die Wäschestücke müssen entweder geplättet werden oder 1 Monat vor der Benutzung liegen bleiben, damit die Silberabscheidung vollständig wird (GUILLER, *Dinglers polytechn. Journ.* **1851**, 70; *Pharmaz. Ztg.* **1902**, Nr. 51; **1910**, Nr. 45).

Anilinschwarz-Wäschestempelfarbe: 20 Tl. Kupfersulfat und 30 Tl. salzsaures Anilin werden, jedes für sich, fein gerieben und sorgfältig mit 10 Tl. Dextrin vermischt. Diese Mischung wird mit 5 Tl. Glycerin und der nötigen Menge Wasser vermischt.

6. Mineraltinten, Metalltinten, Glastinten. Sie besitzen nur geringes Interesse und bestehen aus unlöslichen Pigmenten, wie Zinkweiß u. s. w., die in einer Auflösung von Gummi arabicum in Wasser oder Schellack in Boraxlösung suspendiert sind. Auch Lösungen von Kupferoxydammoniak, erhalten durch Behandlung von Kupferacetat mit Ammoniak, sind als Tinte empfohlen worden. Ebenso eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure.

Metalltinten, Bronzetinten, sind Tinten, die aus einer Suspension von Bronzefarben (s. Bd. II, 642) in einer Lösung von Gummi arabicum bestehen.

Glastinten dienen dazu, Schriftzüge auf Glas durch Mattätzung sichtbar zu machen. Sie enthalten als wirksamen Bestandteil Flußsäure bzw. deren saure Salze. Brauchbar ist ein Gemisch von saurem Ammoniumfluorid, gefälltem Bariumsulfat und Flußsäure. Vgl. auch die in Bd. V, 772, gegebenen Vorschriften, ferner *D. R. P.* 148 724, 247 681 sowie *Sprechsaal* **1912**, 542.

7. Autographie- und Lithographietinten. Siehe Graphische Farben, Bd. V, 61; s. auch B. WALTHER, a. a. O.

8. Geheimtinten. Diese, auch sympathetische Tinten genannt, sind Schreibflüssigkeiten, deren Schriftzüge nicht sichtbar sind, sondern erst durch Erwärmen oder Anwendung chemischer oder physikalischer Hilfsmittel zum Vorschein kommen.

Eines der ältesten für diesen Zweck angewendeten Mittel ist entrahmte Milch. Die damit hergestellten, auf weißem Papier unsichtbaren Schriftzüge können durch Platten mit einem Bügeleisen sichtbar gemacht werden, wobei die in der Milch enthaltenen organischen Substanzen sich unter Dunkelfärbung rascher zersetzen als die Cellulose des Papiers. Für den gleichen Zweck wurde, besonders während des Krieges, um aus Gefangenenlagern oder zu Spionagezwecken Nachrichten zu übermitteln, Speichel und stark mit Wasser verdünnter Urin benutzt. Die damit hergestellten Schriftzüge können sehr leicht durch Platten oder zweckmäßiger durch Überstreichen mit Silbernitratlösung und darauffolgende Belichtung des entstandenen Silberchlorids geschwärzt und sichtbar gemacht werden. Es gelingt aber auch, die mit Wasser geschriebenen Schriftzüge zu entwickeln und lesbar zu machen, indem man den betreffenden Brief mit Tinte bestreicht und rasch mit Filtrierpapier abtrocknet, wobei die Wasserschrift stärker als das Papier angefärbt und dadurch leserlich wird. Ein außerordentlich empfindliches Mittel, um jede auf gewöhnliche Art hergestellte Geheimschrift sichtbar zu machen, besteht darin, das betreffende Schriftstück unter eine Glasglocke oder in einen gut schließenden Kasten einzulegen, in dem sich einige Gramm Jod befinden. Das Jod verdampft und setzt sich an den mit Wasser oder irgend welchen wässerigen Flüssigkeiten beschriebenen Stellen in erster Linie an. Diese Jodmethode ist sehr scharf und gestattet auch, Fingerabdrücke sichtbar zu machen.

Es ist selbstverständlich, daß all die Reaktionen, welche auf der Bildung von gefärbten Verbindungen beruhen, für Geheimtinten benutzt werden können: Schreiben mit Ferrichlorid, Entwickeln mit Ferrocyankalium, Schreiben mit Bleiacetat, Entwickeln mit Schwefelammonium, Schreiben mit einem Phenol, Naphtholsulfosäure u. s. w., Entwickeln mit diazotiertem p-Nitroanilin. Jedoch sind derartige Substanzen natürlich sehr leicht auf dem Papier nachzuweisen. Man kann auch mit einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumvanadat schreiben und die Schriftzüge als Anilinschwarz entwickeln. Auch kolloidale Silberlösungen in außerordentlich starker Verdünnung können zum Schreiben benutzt und auf photographischem Wege entwickelt werden.

9. Schreibmaschinenfarben. Diese dienen zum Imprägnieren des Farbfilzes der Schreibmaschine oder des Farbbandes bzw. Farbtuches[1]. Die hierfür in Betracht kommenden Farben dürfen die Metalltypen weder angreifen noch verstopfen. Die zum Tränken der Farbbänder bzw. Farbfilze dienenden Farben muß man einteilen in nichtkopierende (record) und kopierende. Daneben kommen noch hektographische, lithographische Farben und solche zum Anfertigen von dokumentarischen Schriftstücken vor. In der Hauptsache bestehen diese Farben aus Anreibungen von Anilinfarbstoffen und Anilinfarblacken, bei Urkundenfarben auch Ruß, mit Ölen, Fetten und Fettsäuren. Von dem früher verwendeten Zusatz von Glycerin ist man wohl meist abgekommen, da durch die wasseranziehende Kraft des Glycerins die mit derartigen Farben hergestellten Farbbänder zu sehr den atmosphärischen Einflüssen der Luft unterworfen sind und ein gutes Farbband doch unter allen klimatischen Verhältnissen gleich gut verwendbar sein soll. Ein Haupterfordernis für die Schreibmaschinenfarben ist die möglichst feine und innige Verreibung des Farbstoffs mit den Ölen, am besten kolloidale Lösungen. Der Verreibungsprozeß unterliegt deshalb in der

[1] Über die Herstellung der ähnlich zusammengesetzten Durchschlagepapiere für Schreibmaschinen macht B. WALTHER, *Chem.-Ztg.* **1921**, 287, einige Angaben, auf die verwiesen wird.

Praxis der mikroskopischen Kontrolle, da die Feinheit der Farben bestimmend ist für das so lästige Verstopfen der Schreibmaschinentypen, was unsaubere Schrift, zumindest häufigeres Reinigen der Typen bedingt. Zur Verreibung der Farbbandfarben bedient man sich der in der gesamten Farbenindustrie gebräuchlichen Walzwerke, welche aus einem System von 3 Granitwalzen oder Stahlwalzen mit oder ohne Innenwasserkühlung bestehen.

Nach B. WALTHER (*Chem.-Ztg.* 1920, 170) wird zur Herstellung einer schwarzen Schreibmaschinenfarbe wie folgt verfahren: 10 Tl. feinster Ruß und 10 Tl. völlig geruchfreies Vaselin (oder weniger gut dickflüssiges Mineralöl mit einem Zusatz von 5—10% Ceresin) werden auf der Walzenmühle aufs beste verrieben, 5 Tl. einer Lösung von Nigrosinbase in Ölsäure 1:2 zugesetzt und nochmals auf der Mühle durchgearbeitet.

Bunte, kopierfähige Schreibmaschinenfarben werden durch inniges Verreiben von basischen Farbstoffen, wie Methylviolett, Methylenblau oder Safranin mit Vaselinöl, hergestellt. Die damit erhaltene Schrift ist stumpf, erlangt aber nach dem Kopieren den richtigen Ton, da hierbei die Farbstoffkryställchen sich lösen und die wässerige Lösung das Papier anfärbt. Mit den so hergestellten Schreibmaschinenfarben werden nun Filz oder Bänder aus Baumwolle getränkt.

Das am meisten und mit bestem Erfolg für die Herstellung von Farbbändern verwendete Rohmaterial ist und bleibt die Baumwolle; doch sind auch Farbbänder aus Seide, Halbseide u. s. w. im Handel aufgetaucht. Die ungefärbten Rohbänder kann man in 2 Hauptgruppen einteilen, u. zw.: 1. in solche, welche von Haus aus in den für die verschiedenen Maschinensysteme erforderlichen Breiten, 6—38 *mm*, gewebt werden, sog. Webkantenbänder, und 2. in solche, welche aus breiten Stoffbahnen durch Spezialrollenschneidmaschinen in der nötigen Breite herausgeschnitten werden und deren Kanten während des Schneidprozesses gleichzeitig durch geeignete Leimung befestigt werden, die sog. Schnittkantenbänder.

Darüber, welcher Art der Rohbänder der Vorzug zu geben ist, bestehen sowohl in Fabrikanten- wie in Verbraucherkreisen geteilte Meinungen. Als feststehend dürfte jedoch zu bezeichnen sein, daß ein sachgemäß geleimtes Schnittkantenband in der Gebrauchsfähigkeit einem Webband nicht nachsteht. Andererseits können Schnittkantenbänder begreiflicherweise in viel exakterer Breite hergestellt werden als Webkantenbänder, wo dieses Moment von der Zuverlässigkeit des betreffenden Webers abhängt. Auch ist die Gleichmäßigkeit der Gewebestruktur in breiteren Bahnen meist eine größere als in Breiten von wenigen Millimetern, welche in größerer Zahl nebeneinander gleichzeitig hergestellt werden, wobei Unregelmäßigkeiten in der Webung leichter übersehen werden als in einer breiten Stoffbahn. Jedenfalls stellt man an ein gutes Farbband die Forderung, daß es auf seiner ganzen Länge von genau gleicher Breite sei, da sonst Störungen in der Schreibmaschine entstehen, und ferner muß das Gewebe von gleichmäßigster, dichter Struktur sein, wenn damit ein sauberer, klarer Typenabdruck erzielt werden soll. Vor der Weiterverarbeitung der Rohbänder werden sie, die Schnittkantenbänder natürlich vor dem Schneiden, einem Wasch- bzw. Entschlichtungsprozeß unterworfen, da es für die Farbeaufnahmefähigkeit der Rohbänder von großer Bedeutung ist, daß die Gewebe möglichst vollkommen von den Spinnölen und den oft beträchtlichen Mengen von Appreturstoffen befreit werden. Nach dem Trocknen ist es ratsam, die Rohbänder längere Zeit in einem Trockenraum zu lagern, da ja bekanntlich Baumwolle stark hygroskopisch ist und selbst Spuren von Feuchtigkeit die Farbeaufnahmefähigkeit der Farbbänder ungünstig beeinflussen, wodurch wieder die Gebrauchsfähigkeit des fertigen Farbbandes, welches ja gewissermaßen das Farbreservoir für die Schreibmaschine darstellt, herabgesetzt wird.

Der wesentlichste Teil der Farbbandfabrikation ist hiernach die Tränkung oder Einfärbung der Farbbänder. Die zahlreichen hierzu dienenden im Handel befindlichen Konstruktionen lassen sich nach 2 Gesichtspunkten einteilen, u. zw. hat man zu unterscheiden: das sog. Tauchsystem, nach welchem die älteren Maschinen gebaut sind, und das Drucksystem, welches bei fast allen moderneren Maschinen angewendet ist.

Nach dem Tauchsystem wird das Rohband von der Abwicklung in einen Farbbehalter gefuhrt, wo es sich mit Farbe beladt Darauf wird es zwischen zwei fein einstellbaren Abquetschwalzen zumeist Stahlwalzen, von der uberschussigen Farbe wieder befreit Diesem System haftet der Nachteil an, daß das Gewebe der Farbbander und besonders die Kanten der Webbander durch die starke Pressung der Abquetschwalzen leicht zermalmt, zum mindesten zermurbt wird, was die Lebensdauer der Farbbander beeintrachtigt

Diesen Ubelstand vermeiden die modernen Universal-Farbband-Impragniermaschinen nach dem Druckverfahren Hier erhalt wie aus Abb 1 ersichtlich, das von der Abwicklung kommende, auf einem Stahlzylinder festgelagerte Farbband durch Gummidruckringe von einem oder nacheinander von mehreren Zweiwalzenfarbwerken eine genau zu bemessende Farbmenge Darauf lauft das Band uber einen genau gleichen zweiten Zylinder und wird in derselben Weise von der Ruckseite gefarbt Durch entsprechende Regulierung der Farbmenge, des Druckes des auftragenden Gummiringes bzw durch mehrmaliges Einfarben des Farbbandes laßt sich jede der fur die verschiedenen Schreibmaschinensysteme erforderlichen Trankungen leicht ohne Schadigung des Bandgewebes erzielen. Außerdem ist es allein nach dem Druckverfahren moglich, die in den verschiedensten Zusammenstellungen vorkommenden zwei- und mehrfarbigen Farbbander herzustellen

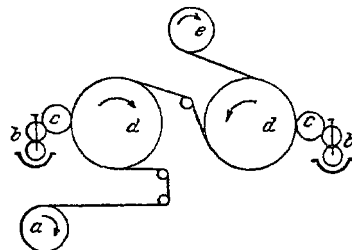


Abb 1. Farbband-Impragniermaschine nach dem Druckverfahren *a* Rohbandabwicklung; *b* Zweiwalzenfarbwerk; *c* Druckring; *d* Druckzylinder; *e* Farbbandaufwicklung

Die zumeist in Langen von 250—500 *m* eingefarbten Farbbander werden zuletzt durch Hand- oder auch durch maschinell angetriebene Spulmaschinen mit Meßeinrichtung auf die Spulen der zahlreichen unterschiedlichen Schreibmaschinen aufgewickelt Fur die sog Kleinschreibmaschinen kommen die Farbbander in Langen von etwa 4 *m*, fur die Vollschreibmaschinen in Langen von meist 10 *m*, in Stanniol verpackt, in Blechdosen in den Handel.

Literatur: E ANDES, Schreib-, Kopier- und andere Tinten. Wien und Leipzig — HINRICHSEN, Die Untersuchung der Eisengallustinten Stuttgart. — S. LEHNER, Die Tintenfabrikation Wien und Leipzig. — SCHLUTTIG und NEUMANN, Die Eisengallustinten Dresden *H v Haasy.*

Tintenblau H (*Geigy*) ist ein gut löslicher, ausgiebiger, nicht absetzender Tintenfarbstoff aus der Klasse der Wasserblau; ähnlich ist Tintenblau BJTBN 80 (*I. G.*); ferner Tintenechtschwarz A extra (*I. G.*). *Ristenpart.*

Titan, *Ti*, Atomgewicht 47,90, ist im reinen Zustande ein weißes, silberglanzendes, hexagonal krystallisierendes Metall, *Schmelzp.* 1795°, sehr hart und brüchig, bei Rotglut schmiedbar, *D* 4,51. In feiner Verteilung bildet Titan ein amorphes, dunkelgrau bis schwarz gefärbtes Pulver. *D* 4,5. Es ist paramagnetisch. An der Luft ist das Metall ziemlich beständig. Mit Sauerstoff reagiert es bei 610° unter Erglühen, zu Titandioxyd verbrennend. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu nitridhaltigem Dioxyd. Mit reinem Stickstoff reagiert es schon bei 800° unter starker Wärmeentwicklung zu Titannitrid. Es absorbiert, fein verteilt, Wasserstoff. Mit Chlor liefert es bei etwa 350° Titantetrachlorid, mit Kohlenstoff bildet es ein Carbid Das Metall zersetzt schon bei 100° Wasser in geringem Umfang, heftig bei Rotglut. Es löst sich in heißer Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Titantrichlorid, in Schwefelsäure unter Entbindung von Schwefeldioxyd. Von Salpetersäure wird es zu Metatitansaure oxydiert.

Die Darstellung von reinem Titan ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Nach W. BORCHERS und W. HUPPERTZ (*D. R. P.* 150557; vgl. *Metallurgie* **1904**, 362ff.) erhält man pulveriges Metall, wenn man Titandioxyd in einem Calciumchloridbade der Schmelzelektrolyse unterwirft. J. KONIGSBERGER und K. SCHILLING (*Physikal. Ztschr.* **9**, 347 [1908]) stellten durch Elektrolyse von geschmolzenem Rutil zwischen Kohlenelektroden ziemlich reines, kompaktes Metall her. H MOISSAN erhielt im elektrischen Ofen ein mit nur wenig Kohlenstoff verunreinigtes Titan (*B.* 28, Ref. 813 [1895]). NILSON und PETTERSSON (*Ztschr. physikal. Chem.* **1**, 28 [1887]) erhielten Titan von 95% durch Erhitzen von 500 Tl. Titantetrachlorid mit 245 Tl. Natrium in einer Eisenbombe. Die bei Rotglut einsetzende Reaktion entwickelt so viel Warme, daß das Metall großtenteils schmilzt. Reines Metall wird durch thermische Zersetzung der Jodide durch Abscheidung aus der Gasphase in einer Wasserstoffatmosphäre an einem dünnen Wolframdraht erhalten (ARKEL und BOER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **148**, 345).

Die Verwendung des reinen Metalls ist geringfügig. Die WOLFRAMLAMPEN AKT. GES. verwendet es, um letzte Gasreste (Stickstoff und Sauerstoff) aus evakuierten Gefäßen (Glühlampen, RÖNTGEN-Röhren, DEWAR-Gefäße) zu entfernen (*D. R. P.* 246264). Von der Eigenschaft des Titans, bei erhöhter Temperatur Sauerstoff und Stickstoff zu binden, kann man Gebrauch machen, um gewisse Metalle, namentlich Eisen und Kupfer, zu entgasen und von Oxyden zu befreien, wodurch gleichzeitig eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht wird. Die geeignetste Form, in der das Titan zur Verwendung gelangt, ist die des Ferrotitans (s. Bd. **IV**, 316).

Titan soll ferner auch den Kupferguß verbessern, indem es das vorhandene Kupferoxydul desoxydiert (FEISE, *Stahl und Eisen* 28, 697), und wird zu diesem Zwecke als Legierung mit 6–7% (Bd. **I**, 325) oder 10–15% (W. A. DYES, *Chem.-Ztg.* 42, 356 [1918]) gebraucht. Ähnlichen Zwecken dient auch Titanmangan, aus Mangandioxyd und Titandioxyd aluminogenetisch gewonnen (Bd. **I**, 320). Nach ERCKELENS (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, **IV**, 203, 797) ergibt sich aus dem Zustandsdiagramm *Al-Ti* bei 30,7% *Ti* eine Verbindung Al_4Ti. Infolge schlechter Festigkeitseigenschaften und Bearbeitungsmöglichkeiten sind Legierungen zwischen 0,5 und 1% Titan für technische Zwecke ungeeignet. Titanzusatz als Raffinationsmittel verursacht eine erhebliche Festigkeit, Dehnung, Härte, bessere Walzbarkeit und höhere Säurebeständigkeit. Der günstige Einfluß des Titans auf Aluminium scheint auf Vertreibung des im Aluminium vorhandenen *N* und *O* zu beruhen. Auch MANCHOT und LEBER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **150**, 26) untersuchten die Verbindungen von Titan mit Aluminium. Sie fanden die Legierung Al_3Ti. Über Legierungen des Titans mit Magnesium s. *D. R. P.* 361 080. Eine zusammenfassende Arbeit über Ferrotitan, Cuprotitan und Mangantitan bringt ZEPF (*Metallbörse* **13**, 1180).

Mit Silicium zusammengeschmolzenes Titan wird als elektrischer Heizkörper empfohlen (CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. IND. und W. NERNST, *D. R. P.* 164802).

Titan findet mit Zirkon, Hafnium und Thor zusammen seinen Platz im periodischen System in der 4. Gruppe, im Anschluß an Silicium, Germanium und Zinn. Während *Zr*, *Hf* und *Th* nur 4wertig auftreten können, fungiert Titan in einer Anzahl von Verbindungen auch 2- und 3wertig. Die sauren Eigenschaften des 4wertigen Titans sind nur schwach ausgeprägt. Alkalititanate werden durch Wasser völlig hydrolysiert, sind daher auch in *konz.* Laugen nur wenig löslich. In kalter Soda- und Kaliumcarbonatlösung sind sie ebenfalls nur wenig löslich, dagegen wirken Bicarbonate vorübergehend etwas lösend. Krystallisierte Alkalititanate können aus Lösungen nicht erhalten werden (AUGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 1302). Die basische Natur des Titandioxyds ist etwas ausgeprägter. Es bildet z. B. gut definierte Salze mit starken Säuren, z. B. Titanylsulfat, $TiO \cdot SO_4$; doch auch diese scheiden schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung alles Titan als TiO_2 ab. Im Titantetrachlorid zeigt das Titan völlig metalloiden Charakter. Stärker treten die positiven Eigenschaften des 3wertigen Titans hervor. Die Salze vom Typus TiX_3 ähneln im allgemeinen den entsprechenden Vanadin- und Chromverbindungen. Das 3wertige Titan bildet Sulfate, komplexe Schwefelsäuren und wohldefinierte Alaune.

Geschichtliches. Die 1791 von GREGOR im Menarzanit aufgefundene und als neu erkannte Titansäure wurde 1794 von KLAPROTH im Rutil nachgewiesen. Letzterer erforschte auch die chemischen Umsetzungen des Titans genauer; H. ROSE erweiterte sie 1821. F. WÖHLER fand 1849, daß die für Titanmetall gehaltenen kupferroten und bronzefarbenen „Hochofenwürfel“ teils Titannitrid, teils Kohlenstoffstickstofftitan sind. Das Metall wurde 1895 von H. MOISSAN im elektrischen Ofen annähernd rein erschmolzen.

Vorkommen. Titan ist in Form von Verbindungen auf der Erde weit verbreitet. Sie bilden 0,4% der Erdkruste. Nilschlamm (bei 100° getrocknet) enthält z. B. 1,3–2,5% TiO_2. Als Titandioxyd, TiO_2, wohl besser als Titantitanat, TiO_4Ti, aufgefaßt, bildet es die krystallographisch verschiedenen Formen des Rutils, Brookits und Anatas, die sich oft begleiten. Rutil krystallisiert ditetragonal-bipyramidal. Er ist meist rötlichbraun bis rot, aber manchmal auch gelblich sowie bläulichschwarz gefärbt, metallglänzend. *D* 4,18–4,25; Härte 6–6,5. Vorkommen namentlich in Glimmerschiefern, ferner in Phylliten und Tonschiefern, oft in Verwachsung mit Quarz. Hauptfundorte sind Schweden, Norwegen, Tirol, Schweiz und Nordamerika. Der Gehalt an TiO_2 beträgt gewöhnlich 70–95%. Technisch verwertbare Vorkommen dieser Art sind aber selten. Brookit krystallisiert rhombisch-bipyramidal. Farbe gelbbraun bis rötlich. *D* 4,12–4,23; Härte 5,5–6. Vorkommen in Tirol, Schweiz, Siebenbürgen, Frankreich, Ural, Nord- und Südamerika, besonders Brasilien.

Anatas, braun bis blau und schwarz gefärbt, *D* 3,82—3,95, nach dem Erhitzen (Umwandlung in Rutil) 4,16—4,25. Vorkommen selten, in den Alpen, Frankreich und England.

Weiter findet sich Titan sehr oft in Eisenerzen, besonders im Titaneisen, $FeTiO_3$ (52,6% TiO_2), das in Norwegen, Madagaskar, Canada und den Vereinigten Staaten vorkommt. Das technisch wichtigste Titanmaterial ist der Ilmenit, ebenfalls ein Titaneisen mit etwa 35% TiO_2. *D* 4,56—5,21, Härte 5—6. Die Hauptmenge kommt z. Z. aus Britisch-Indien, aus dem Staate Travancore, wo er zusammen mit Monazit vorkommt. Der zweitbedeutendste Produzent ist Norwegen mit 7948 *t* im Jahre 1928. Canada hat 1929 2493 *t* Ilmenit produziert. Weitere Produzenten sind Senegal, Brasilien, die Vereinigten Staaten und die Tschechoslowakei, die 1928 1805 *t* Titanerze ausführten (*Chem.-Ztg.* **44**, 995; *Chemische Ind.* **1931**, 32).

Titanit, Calciumsilicotitanat, $CaTiSiO_5$ (41,5% TiO_2), ist in der Schweiz und in Norwegen ziemlich häufig. Schließlich ist noch Euxenit (Bd. **IV**, 441) zu erwähnen, ein Niobat-Tantalat-Titanat seltener Erden. Auch Bauxit (Bd. **I**, 297) enthält häufig erhebliche Mengen Titan, die bei der Verarbeitung auf Aluminiumhydroxyd (Bd. **I**, 304) Verluste an Ätznatron verursachen.

Verarbeitung der Rohstoffe. Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Titanverbindungen ist heutzutage Ilmenit; der Weltverbrauch an Ilmenit dürfte 1931 etwa 100 000 *t* betragen haben. Der früher verwendete Rutil kommt wegen seines zu hohen Preises kaum mehr in Betracht. Man verarbeitet die Erze meist auf Titandioxyd, das sowohl als solches gebraucht wird, als auch den Rohstoff für andere Titanverbindungen darstellt. Bei der Verarbeitung von Ilmenit wird eine möglichst weitgehende und wohl auch wirtschaftliche Trennung des Titans vom Eisen und der Gangart zu erzielen gesucht. Übrigens trachtet man, die Erze durch mechanische bzw. magnetische Aufbereitung — noch vor dem chemischen Angriff — an *Ti* möglichst anzureichern. Von den wichtigsten Aufschlußverfahren sind je nach Wahl des aufschließenden Mittels folgende zu erwähnen:

1. Saurer Aufschluß (Schwefelsäureverfahren). Von allen Verfahren besitzt dieses wohl die größte Bedeutung und wird auch von den wichtigsten Erzeugern angewendet. Es wurde zunächst in Norwegen ausgearbeitet und wird auch deswegen norwegisches Verfahren genannt. Prinzipiell arbeitet man derart, daß man durch Behandlung des möglichst feinkörnigen Ilmenits mit *konz.* Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur sowohl das gesamte Eisen als auch den größten Teil des Titans in Form von wasserlöslichen, schwefelsauren Salzen erhält; die Trennung des Titans vom Eisen besteht dann in der Abscheidung der Titansäure aus der Lösung durch hydrolytische Spaltung (s. weiter unten).

Die Arbeitsbedingungen (Konzentration der Säure und deren Menge, Temperatur u. s. w.) können stark variieren, wobei unter anderem zu berücksichtigen ist, daß nicht alle Ilmenitsorten sich für ein bestimmtes Verfahren eignen. Die Menge der angewandten Schwefelsäure beträgt im allgemeinen 2 *Mol.* H_2SO_4 auf 1 *Mol.* TiO_2. Die Temperatur ist bis zu einem gewissen Maße von der Konzentration der angewandten Säure abhängig; normalerweise verwendet man 80 bis 100%ige H_2SO_4 und Temperaturen zwischen 160 und 190°. Nach *A. P.* 1 504 669 (BLUMENFELD) erfolgt der Aufschluß zunächst bei mindestens 130°, dann bei höchstens 220°; nach Zusatz von so viel Wasser, daß eine 15—20% TiO_2 enthaltende Lösung entsteht, wird diese der Hydrolyse unterworfen. Im *A. P.* 1 655 940 (J. D'ANS und FR. SOMMER) ist die Verwendung *konz.* Schwefelsäure, im *D. R. P.* 478 136 der NATIONAL METAL AND CHEMICAL BANK, LTD., im *E. P.* 256 734 v. P. A. MACKAY die Verwendung von Oleum beschrieben, wobei im letzteren Falle keine Wärmezufuhr notwendig ist. Nach *E. P.* 288 569 (TITAN PIGMENT CORP.) erfolgt der Aufschluß mit *konz.* Schwefelsäure ebenfalls ohne äußere Anwärmung, wobei die Reaktion durch Zuführen von Wasser oder Wasserdampf eingeleitet wird und die

weitere Erhaltung der Temperatur durch zeitweise Zugabe von Wasser reguliert wird. Um den Aufschlußgrad zu erhöhen, wird im *D. R. P.* 497931 (*I. G.*) ein gemeinsames Mahlen des Titanerzes mit H_2SO_4 unter Erwärmen empfohlen. Zur Erleichterung des Aufschlußprozesses (Verkürzung der Reaktionsdauer) wird im *E. P.* 275579 der TITAN CO. ein Zusatz von sulfidischen Verbindungen (Pyrit) vorgeschlagen; gegebenenfalls werden die Titanerze mit solchen Sulfidierungsmitteln bei hohen Temperaturen (700—800°) noch vor der Behandlung mit H_2SO_4 erhitzt (vgl. auch *F. P.* 623719 derselben Firma). Im *E. P.* 214483 der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT AUER GES. M. B. H. wird die Verwendung der Mutterlauge vom Hydrolyseprozeß, die mit SO_3 angereichert wurde, beschrieben. Zwecks Entfernung des in der Mutterlauge sich anreichernden und für den Farbton des Endproduktes besonders schädlichen Chroms wird die Mutterlauge auf mindestens 92% H_2SO_4 eingeengt (*D. R. P.* 504500 der gleichen Firma).

Die TITAN CO. (*F. P.* 623718; *D. R. P.* 534968) setzt während des Lösens ein Verdünnungsmittel zu, welches ein oder mehrere Säuren, Salze oder deren Gemische enthält, wobei die Temperatur ständig im Fallen begriffen ist. Nach *Čsl. P.* 35270 der MONTAN- U. INDUSTRIE-WERKE V. J. D. STARCK soll der Aufschluß mittels *konz.* Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkalisulfat und unter Zusatz von organischen Verbindungen, die durch Gasbildung eine Auflockerung der Masse bewirken, wesentlich erleichtert werden. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkalisulfaten wird auch im *A. P.* 1695270 (*F. P.* 624944/5) der TITAN CO. vorgeschlagen.

Nach erfolgtem Aufschluß kann eine Trennung des Titans vom Eisen durch Zugabe von Alkalisalzen und Ausfällung von Titan-Alkali-Doppelsulfaten erfolgen (O. COFFELT, *A. P.* 1357690; *I. G.*, *E. P.* 290174; MONTAN- U. INDUSTRIE-WERKE V. J. D. STARCK, *Čsl. P.* 33297). Etwas abweichend arbeitet das Verfahren nach *D. R. P.* 526791 der letztgenannten Gesellschaft, wo durch Behandlung von Titanmineralien mit größerem Schwefelsäureüberschuß unter Druck im Autoklaven direkt ein Gemisch von ausgefällter Titansäure mit Eisensulfatmonohydrat erhalten wird. Um die beim Aufschluß auf das Eisen entfallende Menge an *konz.* Schwefelsäure zu sparen, wird nach *E. P.* 267547 der *I. G.* eine Vorbehandlung mit verdünnter H_2SO_4 bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln (3wertige Titanverbindungen, *Cu*, SO_2) zwecks Herauslösens des Eisens vorgenommen.

An Stelle von Schwefelsäure kann auch *konz.* Salzsäure (*D. R. P.* 507151 der *I. G.*) Verwendung finden, wobei während des Aufschlusses die verbrauchte Säure durch Zugabe von gasförmigem Chlorwasserstoff ersetzt wird.

2. Alkalischer Aufschluß. Diese Verfahren, die wohl die ältesten sind (BERTHIER, *A.* 5, 246 [1833]; F. WÖHLER, *A.* 74, 217 [1850]) und in den früheren Zeiten in erster Linie zum Aufschluß von Rutil Anwendung gefunden haben, wurden besonders in Amerika ausgearbeitet, weshalb man sie auch „amerikanische Verfahren" nennt. Sie bestehen im Prinzip in der Überführung des Titans in Alkali- oder Erdalkali-Titanate, während das Eisen in eine in stark verdünnten Säuren leicht lösliche Verbindung umgewandelt wird. Bei den ältesten Verfahren dieser Klasse erfolgte der Aufschluß durch Schmelzen mit Alkalisulfiden.

Man verschmilzt z. B. Titaneisen mit Natriumsulfid. Es bilden sich dann Alkalititanat und Ferronatriumsulfid. Die Trennung erfolgt durch Schwefeldioxydlösung. Läßt man die Schmelze nur bis zu einem gewissen Grad abkühlen, so scheidet sie sich in 2 Schichten, die mechanisch getrennt werden können. In der unteren ist das Titan angereichert. Es wird durch Zusatz von Säure als Titansäurehydrat ausgefällt (TITANIUM PIGMENT COMPANY, New York, *D. R. P.* 337396, 337397; s. auch *D. R. P.* 337395; A. ROSSI und E. L. BARTON, *A. P.* 1106409, 1184131, 1201541).

Nach dem *Norw. P.* 22691 wird Titaneisenerz unter Zusatz von geeigneten Flußmitteln verschmolzen, so daß die Hauptmenge des Titans in die Schlacke über-

geht, während das Eisen als Roheisen gewonnen wird. Durch Kochen der gepulverten Schlacke mit verdünnter Salzsäure (oder Schwefelsäure) geht alles mit Ausnahme der Titansäure in Lösung (vgl. auch *F. P.* 601 702).

Erhitzen mit Alkalien, Erdalkalien oder mit deren Carbonaten ist im *D. R. P.* 396 695 (*Bayer*), *F. P.* 613 492 (ZUBER, BILLY) und *A. P.* 1 793 501 (J. LUBOWSKY), im *E. P.* 256 836 (A. W. GREGORY) unter Zusatz von $BaSO_4$ (und Soda) beschrieben, wobei im behandelten Produkt nach dem Auslaugen mit Wasser [BaS, $Ba(OH)_2$!] und Herauslösen des FeS mit verdünnten Säuren schließlich rohes TiO_2 verbleibt, das mit *konz.* Schwefelsäure in Lösung gebracht wird.

Eine besondere Stellung verdienen einige sog. Reduktions- oder Enteisenungsverfahren, bei denen die eisenschüssigen Titanerze im Gemisch mit kohlenstoffhaltigen Stoffen bei hohen Temperaturen (900—1100°), jedoch ohne Schmelzen oder Sintern, in reduzierender Atmosphäre behandelt werden; das Eisen soll dann in metallischer, feinverteilter oder schwammiger Form vorliegen und kann mit stark verdünnten Säuren herausgelöst werden (M. R. RAFFIN, *A. P.* 1 256 368; IRWIN, MONK, *A. P.* 1 542 350; R. C. WHITTEMORE, *A. P.* 1 699 173). Nach *F. P.* 677 073 (SOC. MIN. „LA BARYTINE" und M. R. RAFFIN) soll durch Zusatz von Alkalichloriden bei dem Reduktionsvorgang eine wesentliche Erniedrigung der Behandlungstemperatur möglich sein (von 1050° auf 750°).

Das reduzierende Erhitzen des Erz-Kohle-Gemisches kann auch unter Zusatz von alkalischen Mitteln (Soda) erfolgen; das behandelte Erz besteht dann in der Hauptsache aus Alkalititanat und metallischem Eisen, die ebenfalls mit verdünnter, kochender Säure getrennt werden, wobei TiO_2 ungelöst bleibt (F. E. BACHMANN, *A. P.* 1 618 795; A. W. GREGORY, *A. P.* 1 734 034; M. R. RAFFIN, *F. P.* 513 393). Abweichend arbeitet das Verfahren des *D. R. P.* 510 200 (*I. G.*), wo einer Reduktion der Eisenoxyde zu metallischem Eisen eine Behandlung mit Schwefelsäure von solcher Konzentration und bei solchen Temperaturen folgt, daß TiO_2 in Lösung geht, während Fe ungelöst bleibt und magnetisch getrennt wird.

Der Wert dieser verschiedenen Vorenteisenungsverfahren ist jedoch insofern ein bedingter, als sie in der Mehrzahl nur für bestimmte, verhältnismäßig leicht aufschließbare Ilmenitsorten in Betracht kommen, bei anderen jedoch versagen.

3. Chlorverfahren. Dieses besteht in der Herstellung von $TiCl_4$, entweder direkt durch Behandlung von titanhaltigen Mineralien mit Chlor, meist in Gegenwart von Reduktionsstoffen (Koks) bzw. durch Anwendung von Chlor-Kohlenoxyd-Gemischen (oder auch Phosgen) oder auf dem Umwege über Titancarbid. Von den direkten Chlorierungsverfahren sei erwähnt das von CARTERET und DEVAUX (*D. R. P.* 371 600), wonach das titanhaltige Material zunächst bei 800° mit CO reduziert und dann einer sukzessiven Chlorierung bei verschiedenen Temperaturen zwecks getrennter Bildung von Eisenchlorid (350°) und $TiCl_4$ (550°) unterworfen wird. Ein Zusatz von Oxyden oder Chloriden der seltenen Erden oder des Mangans soll eine wesentliche Erniedrigung der Chlorierungstemperatur für $TiCl_4$ (300°) ermöglichen (O. PRIESS, *D. R. P.* 324 248/9). Nach *D. R. P.* 500 584 der *I. G.* erfolgt die Chlorierung unter Zusatz von soviel Reduktionsmittel, daß nur Eisen verflüchtigt wird, während rohes TiO_2 zurückbleibt. Dasselbe Ziel strebt das *A. P.* 1 728 296 der MARYLAND PIGMENT CORP. durch Behandlung von Ilmenitsand mit Phosgen an.

Im *F. P.* 548 691 des *Consortiums* wird die Herstellung von wasserfreien Chloriden beschrieben, wonach z. B. aus einer Rutil-Kohlenstoff-Mischung hergestellte Briketts der Einwirkung von Chlor-Chlorschwefel-Gemisch ausgesetzt werden. Die Bildung von Chlorschwefel kann auch durch Zusatz von Pyrit oder Metallsulfaten zum Rutil-Kohle-Gemisch bewirkt werden.

Rutil kann weiterhin durch Schmelzen mit der 4fachen Menge saurem Kaliumfluorid, KHF_2, aufgeschlossen werden. Hierbei verflüchtigt sich Kieselsäure als Siliciumfluorid. Man pulvert die Schmelze nach dem Erkalten und krystallisiert das entstandene Titankaliumfluorid, K_2TiF_6, aus Wasser in Bleigefäßen um (L. WEISS und H. KAISER, *Ztschr. anorgan. Chem.* 65, 353 [1910]).

Schließlich kann man sowohl Rutil wie Titaneisen durch Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen in Titancarbid überführen und dieses durch Chlor in Titantetrachlorid verwandeln. Letzteres ist leicht rein zu erhalten und ein bequemes Ausgangsmaterial für andere Titanpräparate. Man schmilzt z. B. 1 *kg* Rutil, feinst gepulvert, mit 350—400 *g* Kohle bei 250 *Amp.* und 35 *V* im Flammenbogen. Das erhaltene Carbid wird gepulvert und bei beginnender Rotglut mit Chlor behandelt. Man gewinnt etwa 2 *kg* rektifiziertes Titantetrachlorid. Geht man von Titaneisenerz aus, so schmilzt man es mit einem Strom von 150—200 *Amp.* und 30 *V.* Es bleibt ein zäher, harter Eisenregulus, der nur wenig Titan enthält, während die Hauptmenge des letzteren in schlackiges Titancarbid übergegangen ist, das, wie angegeben, chloriert wird (A. STÄHLER, *B.* **38**, 2619 [1905]; vgl. I. PIERRE, *Ann. Chim.* [3] **20**, 21 [1847]; O. VON DER PFORDTEN, *A.* **237**, 202 [1884]).

Weiteres über die Darstellung und Reinigung von Titansäure u. s. w. s. bei L. WEISS und H. KAISER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 345 [1910]; K. A. HOFMANN und W. PRANDTL, *B.* **34**, 1064 [1901]; O. HAUSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **60**, 231 [1908]; O. RUFF und SCHILLER, ebenda **72**, 329 [1911]; L. WEISS und M. LANDECKER, *D. R. P.* 221 429.

Titanverbindungen. Von diesen seien folgende beschrieben:

Titancarbid, *TiC*, s. Bd. **III**, 103.

Titanchloride. a) Titandichlorid, $TiCl_2$. Nach SCHMIDT (*B.* 58, 400) erhält man aus dem Trichlorid bei etwa 600° im Kohlenrohr das Dichlorid, $TiCl_2$. Bei 600° und 0,02 *mm* Druck findet eine nur langsame Verflüchtigung des Dichlorids statt.

Über die Produkte, die bei der Reduktion des Titantetrachlorids in der Hitze z. B. durch Aluminium entstehen, berichten RUFF und NEUMANN (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **128**, 81). Nach diesen Autoren sublimiert unterhalb 1 *mm* Druck Titantrichlorid unzersetzt bei 425°. Wird das Trichlorid in einer CO_2-Atmosphäre bei 475° thermisch gespalten, so entsteht das $TiCl_2$. Das Dichlorid oxydiert sich in feuchter Luft unter Feuererscheinung zu TiO_2 (vgl. auch MEYER, BAUER und SCHMIDT, *B.* **56**, 1908).

b) Titantrichlorid, $TiCl_3$. Violettes Pulver, das mit Wasser ein grünes Tetrahydrat und ein violettes Hexahydrat bildet. Beim Stehen der violetten Lösung an der Luft scheidet sich unter Entfärbung Titansäure ab. Die Verbindung entsteht, wenn man Titantetrachlorid mit Wasserstoff zusammen durch ein Kupferrohr leitet, in dessen Innerem sich ein elektrisch glühender Silundumstab befindet (H. GOERGES und A. STÄHLER, *B.* **42**, 3215 [1909]; A. STÄHLER und F. BACHRAN, *B.* **44**, 2907 [1911]). In Lösung gewinnt man das Trichlorid, indem man eine salzsaure Titantetrachloridlösung mit Zink oder elektrolytisch reduziert (P. SPENCE & SONS, *D. R. P.* 154 542; E. POLYDORI, *Ztschr. anorgan. Chem.* **19**, 306; A. STÄHLER *B.* **37**, 4407 [1904]). Die Verbindung ist ein äußerst energisches Reduktionsmittel. Titanochlorid wird nach KOLTHOFF (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2776; **1925**, I, 130) bei potentiometrischen Messungen angewandt. Auch zur Titration von Farben wird es nach EVENSON und CUTCHEN (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 416) benutzt. Titanchlorür reduziert nach COBLENS und BERNSTEIN (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1593) NO_2 und NO zu NH_3; vgl. auch KNECHT, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 1346. Es scheidet aus einer Lösung von 1 Tl. Goldchlorid in 2 000 000 Tl. Wasser noch kolloidales Gold, an Titansäure adsorbiert, ab und reduziert Cuprisalze in salzsaurer Lösung zu Kupferchlorür, in schwefelsaurer sogar zu Metall. Man braucht Titantrichlorid zur quantitativen Bestimmung von Nitroverbindungen, die zu Aminen reduziert werden (E. KNECHT, *B.* **36**, 166 [1903]), zur Bestimmung von Persulfaten (Bd. **IX**, 23) u. s. w. Man stellt mit ihm Titanformiate her (Bd. **I**, 345). Auch die Verwendung zur Zerstörung von Farbstoffen auf der Faser ist vorgeschlagen worden (E. KNECHT, *D. R. P.* 138 503 [1902]).

c) Titantetrachlorid, $TiCl_4$. Reines Titanchlorid stellt eine vollkommen farblose, klare, stark lichtbrechende und an feuchter Luft weiße Nebel bildende

Flüssigkeit dar; *spez. Gew.* 1,76 bei 0°; *Schmelzp.* — 23°; *Kp* 136,0°. Rohes Titanchlorid, wie es bei der Chlorierung in technischem Maßstabe (vgl. oben) gewonnen wird (vgl. auch BRALLIER, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3269), ist mehr oder weniger gelb gefärbt und enthält als Verunreinigungen außer freiem Chlor und Phosgen Chloride des Eisens (s. w. u.), Siliciums, Aluminiums und Vanadins. Die ältere Auffassung, wonach die gelbe Färbung des $TiCl_4$ durch gelöstes Eisenchlorid bedingt sei, bedarf einer Berichtigung, da Eisenchlorid nur in minimaler Menge ($5 \cdot 10^{-4} g\, Fe/l$) in Titanchlorid löslich ist und demgemäß keine Verfärbung verursachen kann. Die Entfernung der ersteren 3 Chloride kann durch fraktionierte Destillation erfolgen, während die Trennung des Vanadins, das als $VOCl_3$ zugegen ist, wegen der Ähnlichkeit der Dampfspannungskurven auf chemischem Wege erfolgen muß.

In Wasser löst sich das Titanchlorid unter bedeutender Wärmeentwicklung und weitgehender hydrolytischer Spaltung (Auftreten von Trübung). Eine klare Lösung erhält man nur bei Verwendung eiskalten Wassers unter Vermeidung lokaler Überhitzung, sowie auch bei genügendem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure. Durch Vermischen des $TiCl_4$ mit wenig Wasser entstehen unter gleichzeitiger Abspaltung von gasförmigem *HCl* Titanoxychloride, die — je nach der angewandten Wassermenge und dem *OH-Cl*-Verhältnis — weiße, voluminöse Körper darstellen oder eine honigartige Konsistenz aufweisen.

Das Titantetrachlorid dient zur Herstellung von Titantrichlorid und soll neuerdings auch zur direkten Herstellung von TiO_2-Pigmenten durch Spaltung mit Luft oder Wasserdampf verwendet werden (vgl. unten). Man benutzt es weiter zur Erzeugung irisierender Gläser (Lüster) (Bd. **VI**, 247; **VII**, 670); im Weltkriege brauchte man es als Vernebelungsmittel (mit Ammoniak zusammen) (G. A. RICHTER, Trans. Amer. Electr. Soc. **35**, 323 [1919]). Auch wurde es als Kondensationsmittel bei organischen Synthesen an Stelle von Aluminiumchlorid vorgeschlagen.

Titanfluorid, TiF_4, ist ein weißes Pulver vom *Kp* 284°, löslich in Alkohol, das mit Wasser heftig zu dem Hydrat $TiF_4 \cdot 2 H_2O$, d. i. $[TiF_4(OH)_2]H_2$, und mit Flußsäure zu der komplexen Titanfluorwasserstoffsäure, H_2TiF_6, reagiert. Die Salze dieser Säure finden technische Verwendung, während das Fluorid selbst (O. RUFF, *B.* **36**, 1777 [1903]; **37**, 673 [1904]) nur wissenschaftliches Interesse hat. Das Kaliumsalz, $K_2TiF_6 + H_2O$, monokline Blättchen, löslich bei 0° in 177 Tl. Wasser, bei 10° in 110 Tl., bei 20° in 78 Tl., bei 100° in 9,4 Tl. (L. WEISS und H. KAISER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 345 [1910]), entsteht, wie S. 15 besprochen, aus dem Rutil durch Verschmelzen mit saurem Kaliumfluorid. Weiter gewinnt man es durch Lösen von hydratischer Titansäure in 40%iger Flußsäure und nachfolgende Neutralisation mit Pottaschelösung. Analog erhält man das Ammonsalz, $(NH_4)_2TiF_6$, in glänzenden Schuppen (HARTMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **155**, 355). Beide Doppelsalze braucht man zum Färben von Leder mit Holzfarben auf Tonerdebeize oder mit Gerbstoffen zusammen (C. DREHER, *D. R. P.* 139 059, 139 060, 140 193).

Titanformiate s. Bd. **I**, 345.

Titanlactate s. Bd. **VII**, 594.

Titannitrid, *TiN*, eine bronzefarbene Verbindung, entsteht aus dem Metall durch Erhitzen im Stickstoffstrom unter starker Wärmeentwicklung oder auch im Ammoniakstrom. Das Nitrid ist unlöslich in H_2SO_4, *HCl* und HNO_3. Es zersetzt sich in Laugen unter NH_3-Entwicklung. *Schmelzp.* etwa 3200°. *D* 5,29.

Sog. Kohlenstoffstickstofftitan, Ti_5CN_4 oder $Ti_{10}C_2N_8$, auch Cyanstickstofftitan — ungewiß, ob mit Recht — genannt, bildet kupferrote Würfel oder Oktaeder von großer Härte, die von siedender Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen werden. Es entsteht stets, wenn titanhaltige Verbindungen (z. B. TiO_2) mit Kohle im Stickstoffstrom geglüht werden (vgl. OSANN, *Stahl u. Eisen* **41**, 1487 [1921]), und findet sich deshalb öfters in Hochöfen, wenn titanhaltige Erze zur Verhüttung kommen. Nach RUDGE und ARNOLL (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 986) ist diese

kupferfarbene Titanverbindung ein durch Kohlenstoff verunreinigtes Titannitrid. Es wird hergestellt durch Glühen eines Gemisches von Ilmenit, Na_2CO_3 und Kohle im Stickstoffstrom (*A. P.* 1 408 661) bei etwa 1050—1100°. Über die Umwandlung des Nitrides in Cyanide s. Bd. **III**, 482, 503 sowie F. v. BICHOWSKY, *Chem. metallurg. Engin.* **29**, 1098; **33**, 749; *A. P.* 1 506 269, 1 570 802. Es dient als Zusatz zum Formsand der Gießereien (*Chem.-Ztg.* **1927**, 204).

Titanoxalate[1]. Von einiger Wichtigkeit sind die Doppelsalze Titankaliumoxalat, in geringerem Maße Titanammoniumoxalat. Das erstgenannte Salz, $TiO(KC_2O_4)_2 + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich (E. PÉCHARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1513 [1893]; A. ROSENHEIM und O. SCHÜTTE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **26**, 252 [1901]).

Zur technischen Darstellung des Titankaliumoxalates geht man von der neuerdings in großem Maßstabe gewonnenen reinen Titansäure (s. unten) aus, die zunächst in säurelösliche Form übergeführt wird. 120 bis 125 Tl. nicht geglühtes Titanoxyd (80—82% TiO_2) werden mit 150—160 Tl. Ätzkali (88—90% KOH) angerührt und bei 600—700° aufgeschlossen, wobei darauf zu achten ist, daß der Aufschluß nicht zum Schmelzen kommt. Das gebildete K_2TiO_3 wird in einer Kugelmühle naß gemahlen, die stark alkalische Emulsion in eine fast gesättigte Auflösung von 320—325 Tl. Oxalsäure einfließen lassen, wobei sich unter stürmischer Reaktion nach kurzer Zeit eine fast klare Lösung von Titankaliumoxalat bildet. Diese wird nach dem Klären und eventueller Filtration in verbleiten Gefäßen bis zu einem *spez. Gew.* von 1,5 eingedampft und in flachen Pfannen unter Kühlen und ständigem Rühren zur Krystallisation gebracht. Der Krystallbrei läßt sich leicht abnutschen. Zur Entfernung anhängender Mutterlauge werden die Krystalle mit Eiswasser abgedeckt und, um Verlaufen zu verhindern, bei niederer Temperatur getrocknet. Richtig behandelt, entsteht ein lockeres, weißes Krystallmehl, das direkt verkäuflich ist. Es muß sich auch bei großer Verdünnung in kaltem Wasser klar lösen. Aus der abgesaugten Mutterlauge läßt sich durch Verdampfen noch eine zweite, ebenfalls verkäufliche Krystallfraktion gewinnen. In ähnlicher Weise wird das viel weniger wichtige Titanammoniumoxalat hergestellt. Auch hier wird zunächst Titansäure durch Aufschluß mit Alkali in säurelösliche Form übergeführt und mit überschüssiger Oxalsäure in Lösung gebracht. Nach dem Auskrystallisieren des Überschusses an Oxalsäure erfolgt ein Zusatz der berechneten Menge Ammoniumoxalat, worauf bis zur Krystallisation eingedampft wird.

Die beiden Doppelsalze dienen wie die beschriebenen Doppelfluoride in der Färberei des Leders mit Holzfarben als Beize (C. DREHER, *D. R. P.* 139 059, 139 060, 139 858, 140 193) und sind auch in der Alizarinfärberei als Beizmittel vorgeschlagen worden (C. GAVARD, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 597; s. auch J. BARNES, *Journ. Soc. chem. Ind.* **15**, 420). Über Titankalium- und -ammoniumoxalate s. auch A. STÄHLER, *B.* **38**, 2626 [1905].

Titanoxyde. Das schwarze Titansesquioxyd, Ti_2O_3, entsteht durch Glühen von braunem Titandioxyd im Wasserstoffstrom. Von technischer Wichtigkeit ist nur das Titandioxyd, TiO_2, dessen Vorkommen in der Natur oben (S. 12) behandelt wurde. Künstlich dargestellt, ist es ein weißes krystallines, geschmackloses Pulver vom *spez. Gew.* 3,84—4,26; je nach dem Herstellungsverfahren besteht es aus der Anatas- bzw. Rutilmodifikation oder einem Gemisch beider.

Während die Rutilstruktur des künstlich hergestellten Titandioxyds im Polarisationsmikroskop feststellbar ist, zeigt Titandioxyd in Anatasmodifikation unter gekreuzten Nicols meist keine erkennbare Aufhellung. Solches Titandioxyd wurde daher früher vielfach als „amorph" angesehen. Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 1560°; es ist unlöslich in Wasser und nach dem Glühen nur noch in *konz.* H_2SO_4 und HF löslich. Über die Löslichkeit von TiO_2 in Salzsäure wachsender Konzentration berichten MORLEY und WOOD, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2128. Titandioxyd soll älteren Anschauungen zufolge eine Reihe von Hydraten mit unbestimmtem Wassergehalt bilden; man pflegte Ortho- bzw Meta-Titansäure, $Ti(OH)_4$ bzw. $TiO(OH)_2$, zu unterscheiden; auch kolloide, gallertartige Titansäure ist bekannt. Die Herstellung von Titandioxyd, das als Titanweiß steigende Verwendung findet, aus den Erzen ist nach den verschiedenen oben angeführten Verfahren möglich. Am gebräuchlichsten ist der Aufschluß von Ilmenit mit heißer *konz.* Schwefelsäure, wobei etwa 90% des Titans und fast das gesamte Eisen in wasser-

[1] Bearbeitet von L. STUCKERT.

lösliche Form übergeführt werden können. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgelaugt; die erhaltenen Lösungen, die sehr konzentriert sein können und bis 200 *g* TiO_2 neben 450 *g* H_2SO_4 pro *l* enthalten, werden zunächst einer Klärung unterworfen (TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 324082 [1918]; *I. G.*, *D. R. P.* 513291 [1929]; SPENCER CHAPMAN und MESSEL, *E. P.* 236087 [1924]; BLUMENFELD, *A. P.* 1633621 [1924]) und hierauf durch Krystallisation, sei es nach Eindampfen (DET NORSKE A. S., *Norw. P.* 27619 [1916]) oder nach Abkühlenlassen (AUER-GES., *F. P.* 559674 [1923]) das Eisen als $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ teilweise abscheidet. Durch die Anwendung künstlicher Tiefkühlung (THANN, *F. P.* 611472 [1926]) wird der Eisengehalt der Lauge so weit verringert, daß bei der nachfolgenden Eindampfung (zur Wiederverwendung der Schwefelsäure) störende Eisensulfatausscheidungen ausbleiben. Aus dieser Lösung kann, wenn man alles Eisen (TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 310304 [1917]; DET NORSKE A. S., *Norw. P.* 4309; H. WRINGLEY, H. SPENCE & SONS, *E. P.* 133336; BLUMENFELD, *E. P.* 203352 [1922]; DET NORSKE A. S., *F. P.* 494672 [1917]; CHEMISCHE WERKE VORM. AUER-GES., *F. P.* 559674 [1922]) zur zweiwertigen Form reduziert hat, nach mehreren Verfahren die Titansäure durch Hydrolyse rein abgeschieden werden. Bezüglich des anzustrebenden Endpunktes der Reduktion besteht in der Patentliteratur Uneinigkeit. Zum Teil wird auf Anwesenheit geringer Mengen dreiwertigen Titans hingearbeitet (Reduktion mit metallischem Eisen) oder durch Anwendung solcher Stoffe, die nur das Eisen reduzieren (SO_2, Sulfit, Thiosulfat), die Anwesenheit dreiwertiger *Ti*-Verbindungen vermieden (TITANIUM PIGMENT CO., *A. P.* 1738765).

Aus konzentrierten Lösungen (80—150 *g* TiO_2/l) erfolgt die Hydrolyse durch Kochen unter normalem oder erhöhtem Druck (TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 310502 [1917]; *Čsl. P.* 8910 [1920]; TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 496257; BLUMENFELD, *Čsl. P.* 17908 [1924]; CHEMISCHE WERKE VORM. AUER-GES., *E. P.* 214483 [1923]; *F. P.* 559674 [1922]; *Öst. P.* 105334 [1923]). Weiter wird die Abscheidung des Titandioxydhydrats aus *konz.* Titansäurelösungen wesentlich beschleunigt und vervollständigt, wenn man nach dem Verfahren des AUSSIGER VEREINS (*Čsl. P.* 36162 [1928]; *D. R. P.* 540863 [1928]; BLUMENFELD, *E. P.* 310949 [1928]) der zu hydrolysierenden Lösung eine kleine Menge Keimflüssigkeit zusetzt, die Titandioxydhydrat enthält, das unter besonderen Bedingungen hergestellt wurde. Die Hydrolyse aus verdünnten Lösungen (20—50 *g* TiO_2/l) durch Kochen unter normalem Druck ist im *D. R. P.* 422727 [1924]; *Čsl. P.* 17908 [1924]; *E. P.* 225593 [1923] von BLUMENFELD beschrieben. Im *F. P.* 672003 der TITANIUM PIGMENT CO. wird ein Zusatz von organischen Säuren (Oxalsäure) und Phosphorsäure zwecks Erreichung eines Pigments von hoher Deckkraft und hervorragender Farbe empfohlen. Die ausgefällte Titansäure wird gewaschen und entweder für sich verwendet oder mit Zusätzen versehen (DET NORSKE A. S., *D. R. P.* 307951 [1917]; TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 326813 [1918]; AUSSIGER VEREIN, *D. R. P.* 533236 [1924]; *Čsl. P.* 28520 [1925], 30022 [1925]; DET NORSKE A. S., *E. P.* 104885 [1916]) oder calciniert (TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 312090 [1917], 355116 [1920]; *Norw. P.* 28216; DET NORSKE A. S., *Norw. P.* 29088 [1916]; TITAN CO. A. S., *Öst. P.* 77664 [1917], 83697, 88355 [1920]; *Čsl. P.* 2207 [1917], 6450 [1920]; *E. P.* 149316 [1919]; *F. P.* 485392; P. FARUP [TITAN CO. A. S.], *A. P.* 1368392 [1916]; W. F. WASHBURN [TITAN CO. A. S.], *A. P.* 1412027 [1920]). Durch das Glühen sollen der Wassergehalt des abgeschiedenen Titandioxydhydrats, sowie etwa noch anhaftende Schwefelsäurereste vollständig entfernt und dadurch die hervorragenden Pigmenteigenschaften des Titandioxyds hervorgerufen werden. Die Entfernung des Wassers erfordert die Anwendung einer verhältnismäßig hohen Temperatur (800—1100°). Durch Fortsetzung des Erhitzens bei sehr hohen Temperaturen soll ferner nach TITAN CO. A. S., *D. R. P.* 312090 [1917] (*Öst. P.* 78169) eine Steigerung des Deckvermögens von Titandioxyd herbeigeführt werden, wenn man so lange glüht, bis sich das mikroskopisch amorph erscheinende Ausgangsmaterial in einen mikroskopisch erkennbaren krystallinen Zustand verwandelt hat, ohne daß das Gefüge

der Teilchen dabei im wesentlichen geändert wird. Dieses Verfahren geht von dem richtigen Gedanken aus, das anscheinend amorphe Titandioxyd — das in Wahrheit in der Anatasmodifikation vorliegt — in die Rutilform, d. i. in die Titandioxydform höchsten Lichtbrechungsvermögens, umzuwandeln; der praktischen Ausführung stellt sich indessen das Hindernis entgegen, daß die langandauernde Calcination bei hohen Temperaturen stets eine unerwünschte Verfärbung des Glühproduktes hervorruft, weshalb die im Handel befindlichen Präparate dem mikroskopischen Kriterium des *D. R. P.* 312 090 nicht entsprechen. Die geglühte Titansäure wird schließlich naß und trocken (SOC. DE PROD. CHIM. DES TERRES RARES, *E. P.* 354 799 [1929]) gemahlen und windgesichtet.

Bei Verwendung von Titantetrachlorid als Ausgangsmaterial zur Herstellung von TiO_2-Pigmenten kann in verschiedener Weise vorgegangen werden. Nach *A. P.* 1 223 356 der TITAN ALLOY MANUF. CO. wird Titanchlorid in Wasser gelöst, die salzsaure Lösung mit *konz.* Schwefelsäure behandelt, eingedampft und der Rückstand calciniert (vgl. auch *A. P.* 1 528 319; *E. P.* 184 946 und 185 374 von CARTERET und DEVAUX). Nach *Can. P.* 296 798 (M. MAYER) wird das Titanchlorid zwecks feiner Verteilung mit löslichen Salzen gemischt, das Gemisch mit Wasserdampf behandelt, bei 800—1000° calciniert und ausgelaugt (vgl. *F. P.* 671 106 von J. BLUMENFELD).

Die Überführung des Titanchlorides in TiO_2 über TiS_2 ist im *E. P.* 207 555 von PIPERAUT und HELBRONNER und im *D. R. P.* 409 478 der S. A. LOUVRES beschrieben, während das *D. R. P.* 443 087 derselben Gesellschaft die Einwirkung von $TiCl_4$-Dampf auf $BaSO_4$ oder andere Sulfate beschreibt.

Eine wesentliche Vereinfachung in der Herstellung der Titanpigmente bringen folgende Verfahren, wonach $TiCl_4$ in Dampfform durch Spaltung bei 800—1000° mit Luft (*F. P.* 572 890 von CARTERET und DEVAUX) oder bei 350- 400° mit Wasserdampf (*D. R. P.* 531 207 der *I. G.*) direkt ein gebrauchsfertiges TiO_2-Pigment liefern soll (vgl. auch *E. P.* 258 313 der *BASF*, Spaltung von $TiCl_4$ in *CO*-Flamme). Es bleibt jedoch fraglich, ob die bei diesem Verfahren auftretenden Schwierigkeiten werkstofftechnischer Art die sonstigen Vorteile nicht mehr als aufheben.

Praktische Bedeutung haben die Verfahren der Herstellung von TiO_2 über $TiCl_4$ bisher nicht erlangt, ebensowenig wie die Verfahren über Titannitrid (G. GRIGNARD, *F. P.* 524 594; P. FARUP, *A. P.* 1 539 996; F. v. BICHOWSKY, *A. P.* 1 742 075).

Titandioxyd ist ausgezeichnet durch Weiße, Helligkeit, ein den übrigen Weißpigmenten (Zinkweiß, Lithopone, Bleiweiß) um das Drei- bis Fünffache überlegenes Deck- bzw. Färbevermögen, niedriges *spez. Gew.*, Ungiftigkeit, sowie völlige Indifferenz gegen chemische und atmosphärische Einflüsse. Der Ölverbrauch für 100 *g* Pigment beträgt: zur Paste etwa 30 *g*; zur streichfertigen Farbe etwa 60—70 *g* Leinöl. Auf die Trocknung des Leinöls übt Titansäure keinen Einfluß aus. Die Filme sind elastisch und haften gut auf der Unterlage, halten jedoch den Einflüssen der Witterung, vermutlich mangels Seifenbildung, nicht lange stand und beginnen zu „kreiden". Diese Erscheinung sowie der Umstand, daß die Verwendung eines so hochwertigen, aber auch teuren Pigments, von welchem ein einmaliger Anstrich zur Abdeckung jedes beliebigen Kontrastes genügen würde, bei den üblichen Anstrichtechniken, die einen mindestens 2maligen, normalerweise sogar 3maligen Farbauftrag verlangen, unwirtschaftlich wäre, hat dazu geführt, daß zur Herstellung von Öl- und Lackfarben unter der Bezeichnung „Titanweiß" verschiedenste „Kompositions- und Mischpigmente" (s. Lieferbedingung und Prüfverfahren für Titanweiß, Nr. 844 H des Reichsausschusses für Lieferbedingungen [RAL]) erzeugt werden. Diese sind preislich den bisher bekannten Weißpigmenten angepaßt, ihnen jedoch hinsichtlich ihrer maltechnischen Eigenschaften noch merklich überlegen und ergeben mehr oder weniger wetterbeständige Anstriche. Die Wetterbeständigkeit wird entweder durch Zumischen von Zinkweiß (A. P. JAEGER [TITAN CO.], *A. P.* 1 317 164 [1916], 1 317 165 [1918]) bis etwa 25%, Peroxyden des Zinks oder der Erdalkali-

metalle (BLUMENFELD, *D. R. P.* 516 748; *Čsl. P.* 27725; *A. P.* 1 639 423), krystallwasserhaltigem Bariumhydroxyd (AUSSIGER VEREIN, *D. R. P.* 530 211; *Čsl. P.* 31395), am wirksamsten aber durch Bariumcarbonat (AUSSIGER VEREIN, *D. R. P.* 524 915 [1927]; SOC. TERRES RARES, *Čsl. P.* 36974; *E. P.* 302 659 [1928]) erreicht.

Reintitandioxyd findet in der Lackindustrie, hauptsächlich zur Herstellung von Nitrocelluloselacken Verwendung, wo sein hohes Deckvermögen infolge des notwendig geringen Körpergehaltes solcher Lacke voll ausgenutzt werden kann.

In der folgenden Tabelle sind vergleichsweise die wichtigsten maltechnischen Eigenschaften einiger Titanweißsorten und der anderen bekannten Weißpigmente angeführt:

	% TiO_2 laut Angabe der Erzeugerfirma	*spez. Gew.*	Ölverbrauch z Paste *g*/100 *g* Pigment	Reflexionsvermögen der Ölpaste im Vergleiche z. Blanc fixe	Färbeverm., durch Vermischen mit Ultramarin bestimmt, Lithopoue = 100
Reintitandioxyd I. G.	etwa 98%	3,84	30	86–90%	385–415
Bohemia-Titanweiß Goldsiegel			28		
Titanweiß Goldsiegel Bovisa			45		
Kronos Extra T . . .	50%	4,1	23	87%	235
„ Standard T .	25%	4,2	22	85%	160
Bohemia-Titanweiß Silbersiegel	60%	4,0	25	85%	265
Bohemia-Titanweiß Weißsiegel	36%	4,2	23	84%	188
Titanox B	25%	4,2	20	85%	145
Lithopone 30% *ZnS* .	–	4,2	14	82%	100
Zinkweiß (etwa 99% *ZnO*)	–	5,6	19	76%	93
Bleiweiß	–	6,7	12	80%	50

Die Herstellung der Kompositionspigmente erfolgt entweder durch Umsetzung einer Titansulfatlösung mit Chloriden, Hydroxyden, Carbonaten der Erdalkalimetalle oder durch Einrühren geeigneter Streckungsmittel (Blanc fixe) in die Titansulfatlösung und hydrolytische Ausfällung der Titansäure nach einem der oben angeführten Verfahren (TITANIUM PIGM. CO., *D. R. P.* 399 690 [1921]; *Čsl. P.* 12757 [1921]; *Öst. P.* 91173 [1921]; *E. P.* 180 089 [1921]; *F. P.* 533 866 [1921]; L. E. BARTON TITANIUM ALLOY MANUFACTURING COMP., *A. P.* 1 155 462 [1914], 1 205 144 [1915], 1 236 655 [1914], 1 409 648 [1920]).

Die Mischpigmente werden durch direkte, trockene Vermischung der Mischungsbestandteile (ZnO, $BaSO_4$, $CaSO_4$ u. s. w.) hergestellt. Nach *A. P.* 1 236 655 (L. E. BARTON, TITANIUM ALLOY MANUFACTURING CO.) sollen „Kompositionspigmente" den gleichartig zusammengesetzten Mischpigmenten an Deck- und Färbevermögen überlegen sein, was sich jedoch nicht immer bestätigt. Es scheint vielmehr, als ob es mehr auf die besondere Beschaffenheit des Verschnittmittels ankommt, als auf die Herstellung der Mischung. Übrigens zeigen Misch- und Kompositionspigmente innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche stets eine Überhöhung des Deck- und Färbevermögens; diese sind also in diesen Fällen höher als die Summe des Deck- und Färbevermögens der Bestandteile.

Die Idee, weiße Titanfarben durch Anwendung von Titandioxyd herzustellen, scheinen gleichzeitig G. JEBSEN und P. FARUP in Norwegen und L. E. BARTON in den Vereinigten Staaten gehabt zu haben. Titanweiß wird hergestellt in Deutschland von der TITAN G. M. B. H., Leverkusen, in Frankreich von den FABRIQUES DE PRODUITS CHIM. DE THANN ET DE MULHOUSE, Thann (Haut Rhin), in Italien von der SOCIETÀ ANONIMA TITANIUM, Milano, in der Tschechoslowakei vom VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION, Aussig a. d. Elbe, in Amerika von der TITANIUM PIGMENT CO., Niagara Falls, und der KREBS PIGMENT AND COLOR CO., Curtis Bay. In Rußland ist eine große Titanweißfabrik im Bau.

Nicht unerwähnt sei, daß nach dem Schwefelsäureverfahren pro *t* TiO_2 etwa 4 *t* $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, bei dem Chlorverfahren äquivalente Mengen $FeCl_3$ anfallen, für die bereits bei dem derzeitigen Umfang der Titanweißfabrikation Absatzschwierigkeiten bestehen.

Außer als Pigment für Öl- und Lackfarben gewinnt Titanweiß, namentlich als Reintitandioxyd, steigende Bedeutung als Füllmittel für Gummiwaren (AUER-GES., *D. R. P.* 501 718 [1927]) und Kunststoffe; in der Glasindustrie zur Herstellung ultraviolettundurchlässiger (CORNING GLASS WORKS, *D. R. P.* 374 386 [1919], 374 642 [1921]; SOC. AN. MANUFACTURES DES GLACES ET PROD. CHIM., *E. P.* 264 490 [1926]), farbiger (SOC. AN. MANUFACTURES DES GLACES ET PROD. CHIM., *E. P.* 293 310 [1927]) und optischer Gläser, in der Emailindustrie (*Scheideanstalt*, *E. P.* 327 142 [1928]).

Die Verwendung von Titandioxyd in der Emailleindustrie (Bd. **IV**, 417, 418) und zur Herstellung von Titanglas (Bd. **VIII**, 587) ist geringfügig. Ein Zusatz von Titanoxyd zu Kalknatrongläsern verhindert die Entglasung beim Verarbeiten vor der Pfeife (W. MUTHMANN und H. HERAMHOF, *A.* **355**, 162 [1907]). Es dient auch als Zusatz zum Quarzglas (Titanglas, Bd. **IX**, 309).

Titandioxyd ist ferner ein guter Katalysator bei der Gewinnung von Estern aus Alkoholen und Säuren (Bd. **I**, 172; P. SABATIER und A. MAILHE, *Chem.-Ztg.* **35**, 507 [1911]; **37**, 777 [1913]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1044 [1911]). Die Herstellung von Phenylacetaldehyd durch Überleiten von Phenylessigsäure und Ameisensäure über Titandioxyd bei 300° s. Bd. **VIII**, 813. Verwendung in der Kosmetik s. Bd. **VI**, 777, 779.

Literatur: SPEITEL, Revue des Prod. Chimiques **1931**, 1, 40, 361, 344, 424, enthält eine sehr ausführliche Monographie über Titanweiß. — Darstellung von Titanpigmenten, *Chem.-Ztg.* **1931**, 753. — P. ASKENASY und K. HEISE, Herstellung und Untersuchung von Titanweiß. — VAN HOEK, Titandioxyd und Titanweiß; mit viel Literatur. *Farben Ztg.* **34**, 2828. — LEHMANN und HERGET, Über die hygienischen Eigenschaften von Titandioxyd und Titanweiß. *Chem.-Ztg.* **51**, 793.

Titansulfat, Titanylsulfat, $TiO \cdot SO_4$, ist ein weißes Pulver, das auch mit 1 *Mol.* H_2O krystallisiert und durch viel Wasser hydrolytisch gespalten wird. Es entsteht durch Erhitzen von Titandioxyd mit *konz.* Schwefelsäure (vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, II, 2289; **1927**, I, 2234; **1930**, I, 1672), ist unter Umständen Zwischenprodukt bei der Herstellung von Titanweiß und bildet Doppelsalze mit Alkali- und Ammonsulfat (A. ROSENHEIM und O. SCHÜTTE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **26**, 239, 250 [1901]; vgl. auch *D. R. P.* 123 860; *E. P.* 290 491).

Analytisches. Nachweis. Titanverbindungen geben mit Phosphorsalz in der oxydierenden Flamme eine farblose, in der Reduktionsflamme eine amethystfarbene Perle (Ti_2O_3), die durch Zusatz von $FeSO_4$ blutrot wird. Am gebräuchlichsten zum Nachweis von Titan ist die rotgelbe bis gelbe Färbung, die wässerige Titanlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd geben. Sie ist noch bei Anwesenheit von weniger als 0,01% Titan deutlich und beruht auf der Bildung eines Peroxyds, $TiO_3 + H_2O$. Flußsäure, Salpetersäure und viel Essigsäure stören die Reaktion. Titansäure gibt mit vielen aromatischen Oxysäuren (Salicylsäure u. s. w.) braunrot bis gelbrot gefärbte Verbindungen. Chromotropsäure läßt noch die geringsten Mengen gelöster Titansäure durch eine blutrote Färbung erkennen (K. A. HOFMANN). Bemerkenswert ist ferner die violette Färbung, welche salzsaure oder schwefelsaure Lösungen von 4wertigem Titan bei Behandlung mit Reduktionsmitteln (Zink, Zinn, Hydrosulfit) annehmen, wobei Verbindungen 3wertigen Titans entstehen. Doch geben Nickel-, Wolfram-, Vanadin- und Molybdänderivate ähnliche Färbungen. Auch mit vielen Alkaloiden gibt Titansäure charakteristische Farbreaktionen. Schließlich sei daran erinnert, daß beim Kochen stark verdünnter mineralsaurer Lösungen von Titandioxyd alles Titan als Metatitansäure ausfällt, besonders bei Gegenwart von Essigsaure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Eine Zusammenstellung von Reaktionen des 2-, 3- und 4wertigen Titans gibt VON DER PFORDTEN (*A.* **237**, 227 [1887]).

Quantitativ bestimmt man Titan durch Fällung als Metatitansäure. Man wägt sie nach dem Glühen als TiO_2 (s. H. WEBER, *Ztschr. analyt. Chem.* **40**, 799 [1901]).

Die titrimetrische Bestimmung des Titans erfolgt nach LUNDELL und KNOWLES (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2804): Man reduziert die Lösung, die 3–5 *Vol.-%* freie H_2SO_4 enthalten soll, im Apparat von JONES und fängt sie unter der 3-5fachen Menge $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung auf (vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1907**, II, 1593). Dann wird mit $n/_{10}$-$KMnO_4$ titriert. Reduzierbare Stoffe müssen vorher entfernt werden.

Einen Vorteil vor der Verwendung des Permanganats als Titrierflüssigkeit bietet die Anwendung von gestellter Ferriammonsulfatlösung mit gesättigter *KCNS*-Lösung als Indicator, indem die Titration von *Ti* in Gegenwart von Ferrosalz durchgeführt werden kann (vgl. New Reduction Methods in Volum. Analysis **1918**, 11, 51; **1925**, 10, 70). Störend wirken können hier nur *Sn*, *Cr*, *V*, *W* und *Mo*.

Die Durchführung auch dieser Methode geschieht üblicherweise unter Verwendung des JONES-Reduktors (d. i. ein etwa 50 *cm* hohes, mit Stäbchen von amalgamiertem *Zn* beschicktes Rohr mit Glashahnauslaß; vgl. bei THORNTON). Man erhält jedoch auch ohne Reduktor mit Zinkstaub recht genaue Werte und verfährt am besten, wie folgt (Mitteilung des AUSSIGER VEREINS): Man reduziert die genügend saure (2 cm^3 *konz.* H_2SO_4 für je 10 cm^3 Lösung) und etwa 80° warme titanhaltige Lösung in einem bedeckten Becherglas, indem man portionsweise Zinkstaub einträgt. Die fortschreitende Reduktion ist an der Änderung des Farbtones der Lösung von Dunkelbraun über Schwarz, Violett bis Blauviolett gut erkennbar. Man reduziert unter Umschwenken so lange, bis der blauviolette Farbton erreicht wird. Die Lösung mit dem überschüssigen Zinkstaub wird nun rasch über mit Zinkstaub bestreute Glaswolle durch einen Trichter in einen mit CO_2 durchströmten Kolben filtriert. Nach 2maligem Auswaschen mit heißer, ausgekochter verdünnter Schwefelsäurelösung wird die im Kolben befindliche Lösung rasch mit Eisenammonalaun und *KCNS* als Indicator titriert. Die Bestimmung ist in etwa 8′ ausführbar und gibt sehr genaue Resultate (0,2%).

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Eisen in TiO_2-Pigmenten verfährt man am besten, wie folgt (Mitteilung des AUSSIGER VEREINS): 1 *g* Pigment wird in eine Lösung von 10 *g* Ammonsulfat in 20 cm^3 *konz.* Schwefelsäure eingetragen, mit dieser gut verrührt und die Aufschlämmung unter beständigem Umrühren so lange mäßig erwärmt, bis alles in Lösung gebracht ist. Die klare Lösung wird nach Abkühlen und Verdünnen mit Wasser mit Permanganat oxydiert und mit destilliertem Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt. 5 cm^3 von dieser verdünnten Lösung werden in einen 25 cm^3 fassenden Schüttelzylinder gefüllt, mit 4 cm^3 *konz.* Salzsäure versetzt und 3mal mit Äther (10 + 5 + 5 cm^3) unter ev. Kühlen extrahiert. Die gesammelten Ätherauszüge werden in einem zweiten Zylinder mit 5 cm^3 einer 10%igen *KCNS*-Lösung geschüttelt und die entstandene Rosafärbung mit einer in der gleichen Weise hergestellten Standardlösung verglichen. Es ist notwendig, die angegebenen Säuremengen genau einzuhalten, da sonst die Extraktion mit Äther nicht quantitativ erfolgt.

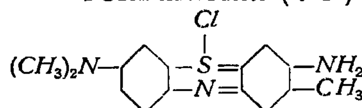
Literatur: R. J. MEYER und O. HAUSER, Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren 1912. — G. HAAS in GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III, Tl. 1, Heidelberg 1912. — R. J. ANDERSON, Journ. Franklin Inst. **184**, 469, 637, 885 [1917]. — Eine ausführliche Darstellung findet man in W. M. THORNTON JR., Titanium, with Special Reference to the Analysis of Titaniferous Substances. New York 1927. Chemical Catalog Co. *F. Munk, J. Srbek, F. Wirth.*

Togal (FABRIK PHARMACIA, M. SCHMIDT & CO., München). Tabletten, enthaltend 64,3% Acetylsalicylsäure, 4,06% Chinintannat, 12,6% Lithiumsalicylat, 6,6% Stärke, 10,6% Magnesia und Bolus. Anwendung bei Rheumatismus, Gicht, Neuralgien. *Dohrn.*

Tolidin s. Toluol, Bd. **X**, 42.

Toluidin s. Toluol, Bd. **X**, 35.

Toluidinblau (*I. G.*) entspricht Methylenblau (Bd. **VII**, 551), nur ist für die Herstellung nicht Dimethylanilin, sondern o-Toluidin verwendet (*D. R. P.* 47345). *Ristenpart.*



Toluol und Abkömmlinge. ***Toluol,*** Methylbenzol, C_7H_8, ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch dem des Benzols ähnelt. In starker Kälte erstarrt sie zu rhombischen Krystallen, welche bei — 97° bis — 99° schmelzen. Kp_{760} 109,86°; D_{15}^{15} 0,8723. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 1046 *cal/g.* In Wasser ist Toluol in Spuren löslich, 1 : 2718 bei 10°, 1 : 2032 bei 22°; mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist es mischbar. Es löst etwas Schwefel, ferner Phosphor und Jod, reichlich Fette und Harze. Angezündet, brennt es mit heller, sehr stark rußender Flamme. Beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr gibt es Benzol, Dibenzyl, Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Benzerythren, Phenanthren, Diphenyl, Styrol, Wasserstoff, Methan und Spuren von Acetylen, beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid m- und p-Xylol, m- und p-Äthyltoluol, Benzol u. s. w. Die Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel liefert glatt Methylcyclohexan (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 568; *Ann. chim.* [8] **4**, 364; *Agfa, D. R. P.* 383 540), sie kann bei 310° bis zum Methan führen (A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **193**, 176). Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, mit Bichromatmischung, Permanganatlösung, Hypochlorit führt zu Benzoesäure (F. ULLMANN, *B.* **36**, 1798; E. EICHWALD, *D. R. P.* 360 528), ebenso die katalytische Oxydation mit Vanadinsäure und anderen homogenen und heterogenen Katalysatoren (*I. G., D. R. P.* 441 433, 446 912, 520 828, vgl. Bd. **II**, 208). Zahlreiche andere Oxydationsmittel geben außer Benzoesäure je nach den Versuchsbedingungen auch

Benzaldehyd, so z. B. Luft in Gegenwart von Eisen- oder Kupferoxyd oder Nickeloxydul als Katalysator (P. WOOG, *Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 124; M. DENNSTEDT und F. HASSLER, *D. R. P.* 203 848), Mangandioxydsulfat in schwefelsaurer Lösung (*BASF, D. R. P.* 175 295). Ammonmanganalaun gibt in Schwefelsäure bei 50° vorzugsweise Benzaldehyd (W. LANG, *D. R. P.* 189 178). Mit Chromylchlorid erhält man eine Doppelverbindung, $C_7H_8 + 2\,CrO_2Cl_2$, die mit Wasser Benzaldehyd abspaltet (ÉTARD, *Ann. Chim.* [5] **22**, 225). Auch Dibenzyl (C. MORITZ und R. WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 432) sowie Anthrachinon (*M. L. B., D. R. P.* 158 609; J. WALTER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **51**, 107) sind gelegentlich als Oxydationsprodukte beobachtet worden. Halogene treten je nach den Arbeitsbedingungen entweder in den Kern oder in die Seitengruppe des Toluols. Die Einwirkung von Chlor wird S. 26 geschildert. Mit Brom reagiert überschüssiges Toluol im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht bei Kühlung zu o- und p-Bromtoluol (E. GLINZER und F. FITTIG, *A.* **136**, 301 [1865]; J. SCHRAMM, *B.* **18**, 607 [1885]), während sich im direkten Sonnenlicht auch in der Kälte nur Benzylbromid bildet (J. SCHRAMM, *B.* **18**, 608). Über die Bromierung s. ferner: VAN DER LAAN, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 662; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **26**, 49 [1907]; A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **27**, 437; F. BEILSTEIN, *A.* **143**, 370; L. BRÜNER und J. DLUSKA, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 1169; A. F. HOLLEMAN, J. J. POLAK, VAN DER LAAN, ENWES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **27**, 435; E. EDINGER und P. GOLDBERG, *B.* **33**, 2884. Die Nitrierung des Toluols gibt als Hauptprodukte zunächst o- und p-Nitrotoluol, dann 2,4-Dinitrotoluol und schließlich 2,4,6-Trinitrotoluol, die Sulfurierung o- und p-Toluolsulfosäure, Verbindungen, die weiter unten (S. 29, 43) ausführlich behandelt werden.

Von Umsetzungen des Toluols mit organischen Verbindungen sei die mit Methylchlorid bzw. Formaldehyd + HCl (*I. G., D. R. P.* 500 912) bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid erwähnt. Sie führt zu höher methylierten Benzolkohlenwasserstoffen: m-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol, Penta- und Hexamethylbenzol (E. ADOR und A. RILLIET, *B.* **11**, 1627; **12**, 329; O. JACOBSEN, *B.* **14**, 2625; **18**, 342; C. FRIEDEL und J. M. CRAFTS, *Ann. Chim.* [6] **1**, 461). Die Kondensation von Toluol mit Phthalsäureanhydrid ergibt p-Toluyl-o-benzoesäure (Bd. **I**, 504).

Toluol ist bei längerer Einwirkung auf den menschlichen Organismus giftig. Die gewerbliche Vergiftung wurde im Bd. **V**, 734, behandelt, s. auch H. ZANGGER, Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene **1**, 77.

Geschichtliches. Toluol wurde 1837 von PELLETIER und P. WALTER (*Ann. Chim.* [2] **67**, 269) in den Kondensaten von der Leuchtgasdarstellung aus Harz entdeckt und Retinaphthe genannt. H. ST. CLAIRE-DEVILLE (*Ann. Chim.* [3] **3**, 168) erhielt es bei der Destillation von Tolubalsam, einer Bildung, von der ihm BERZELIUS den jetzigen Namen gab. E. B. MANSFIELD fand das Toluol im Steinkohlenteer (*Journ. chem. Soc. London* **1**, 266 [1843]; *A.* **69**, 178).

Vorkommen und Bildung. Natürlich findet sich Toluol vielfach im Erdöl, so im galizischen, rumänischen, russischen, ostindischen, pennsylvanischen und californischen Erdöl sowie besonders in dem von Borneo (s. C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl, Bd. I, Leipzig 1913, S. 360). Die Bildung bei der Destillation der Steinkohle ist technisch am wichtigsten. Das Toluol geht zum größten Teil in den Teer, zum kleineren in das Leuchtgas über. 1 m^3 Leuchtgas enthält etwa 9 g Toluol, zuzusammen mit höheren Homologen. Es bildet sich weiter, wenn man hochsiedende Braun- und Steinkohlenteeröle, Fichtenholzteeröl, Terpentinöl, Harzessenz, Fischtran, Petroleumrückstände oder hochsiedende Fraktionen des Erdöls der destruktiven Destillation unterwirft. Deshalb findet sich Toluol im Ölgas und Ölgasteer. Aus 100 m^3 Ölgas scheiden sich bei der Kompression mit 10—12 *Atm.* 13—15 l flüssige Kohlenwasserstoffe ab, welche nach BUNTE 15% Toluol (70% Benzol, 5% höhere aromatische Kohlenwasserstoffe und 10% Äthylenkohlenwasserstoffe) enthalten. Thüringer Ölgasteer enthält 2% Toluol (1% Benzol, 13% Xylole, 49% Naphthalin, 0,58% Anthracen) (G. SCHULTZ und K. WÜRTH, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 125; *Chem. Ztrlbl.* **1905**, I, 1444; vgl. F. HEUSLER, *B.* **25**, 1673). Beträchtliche Mengen Toluol

liefern Petroleumkohlenwasserstoffe, wenn man sie dem Cracking-Prozeß, katalytisch oder in Gegenwart von Blaugas, unterwirft (W. F. RITTMANN, *A. P.* 1 419 124; G. EGLOFF, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 8), desgleichen auch Naphthalin bei der Druckhydrierung (J. VARGA, *F. P.* 683 069). Über Toluol im Urteer vgl. F. SCHÜTZ, *B.* **56**, 162.

Zahlreiche aromatische Verbindungen können in Toluol übergeführt werden, so Phenylessigsäure durch Erhitzen auf 340–376°, Toluylsäuren durch Destillation mit Baryt, Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylamin und Toluidine durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *Ann. Chim.* [4] **20**, 492), ebenso die 3 Xylole (W. MARKOWNIKOW, *B.* **30**, 1218), ferner Benzylalkohol und Benzylchlorid durch Reduktionsmittel, ebenso auf katalytischem Wege Cymol (Bd. **III**, 516) (RHEINISCHE CAMPHER-FABRIK, *D. R. P.* 483 640; *Chem. Ztrlbl.* **1919**, II, 61) und Kresole (*I. G., D. R. P.* 434 211; *E. P.* 255 127, 311 251, 331 251). Aus p-Toluidin gewinnt man Toluol durch Elimination der Aminogruppe über die Diazoverbindung (J. MAI, *B.* **35**, 162; W. RAMSAY und B. D. STEELE, *Ztschr. physikal. Chem.* **44**, 352 [1903]). Durch Aufbau gelangt man von Benzol zum Toluol, indem man es mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid behandelt (C. FRIEDEL und J. M. CRAFTS, *Ann. Chim.* [6] **1**, 460) oder in Brombenzol überführt und dieses mit Methyljodid und Natrium zur Reaktion bringt (R. FITTIG und B. TOLLENS, *A.* **131**, 303).

Gewinnung. Die Gewinnung des Toluols aus Steinkohlenteer ist Bd. **IX**, 648, behandelt worden, die als Nebenprodukt der Kokerei Bd. **II**, 261, und Bd. **VI**, 694. Im englischen Handel ist auch viel Toluol aus Ölgasteer (R. J. FRISWELL, *Chem. News* **68**, 27 [1893]; *Journ. Soc. chem. Ind.* **1893**, 589). Dieses bedarf einer gründlichen Reinigung, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe gleichen Siedepunkts zu entfernen. Man schüttelt das Rohtoluol (*Kp* 120–130°) mit 10 *Vol.*-% Schwefelsäure (*D* 1,803) 4^h gründlich durch, zieht die Säure ab, wäscht das Toluol dann mit Natronlauge und rektifiziert es. Die Stärke der Schwefelsäure ist so gewählt, daß sie nicht nennenswert sulfurierend auf Toluol wirkt. Der Verlust soll 5% nicht überschreiten.

Während des Weltkrieges hat man, um dem Bedarf an Trinitrotoluol genügen zu können, alle erdenklichen Quellen von Toluol ausgenutzt. Insbesondere hat man dem Steinkohlengas einen Teil der aromatischen Verbindungen — natürlich zum Schaden der Leucht- und Heizkraft — entzogen und das Toluol aus diesen herausfraktioniert. Ferner hat man es bei der Gewinnung von Wassergas als Nebenprodukt erhalten (E. J. HOFFMANN, *Chem. News* **115**, 73; *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 1084). Es wurde sogar aus Benzol mit Formaldehyd, Salzsäure und $AlCl_3$ synthetisiert (vgl. G. BLANC, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1571).

Handelsprodukte. Reintoluol. 90% sieden innerhalb 0,6°, 95% innerhalb 0,8°. D^{15}_{15} 0,870–0,871. Als Verunreinigungen sind nur Spuren von Benzol, Xylol, Paraffinen und Thiotolenen vorhanden. Sowohl α- wie β-Thiotolen, beide bei 113° siedend, sind nachgewiesen worden (V. MEYER, *B.* **16**, 2970; V. MEYER und KREIS, *B.* **17**, 788 [1884]; K. SCHULZE, *B.* **17**, 2853; L. GATTERMANN, KAISER und V. MEYER, *B.* **18**, 3009). Rohtoluol oder gereinigtes Toluol: 90% sieden innerhalb 100 bis 120°. Das sog. 0er-Benzol enthält etwa 73% Toluol, 13, höchstens 15% Benzol und etwa 11% Xylole. Das 50iger-Benzol, von dem 50% bis 100° destillieren, enthält etwa 40% Toluol, 43–45% Benzol und 12% Xylole, das 90iger-Benzol, von dem 90% bis 100° übergehen, neben 81–84% Benzol hauptsächlich 13% Toluol und 3% Xylol.

Analytisches. Die Untersuchung lehnt sich im wesentlichen an die des Benzols (Bd. **II**, 264) an. Das *spez. Gew.* soll 0,870–0,871 bei Reintoluol sein (F. FRANK, *Chem.-Ztg.* **25**, 262 [1901]). Zur Bestimmung des Siedepunktes benutzt man den bei Benzol abgebildeten Apparat. Als Vorlauf fängt man das bis 109° Übergehende auf, als Toluol das bei 100–110,5°, den Rest als Nachlauf. Ein normales Handelstoluol ergibt im Mittel 0,3% Vorlauf, 97,3% Toluol, 2,2% Nachlauf und 0,2% Verlust. Selbstverständlich wird der Barometerstand berücksichtigt (s. Benzol). Für reines Toluol beträgt der Temperaturunterschied für jedes *mm* innerhalb 720–780 *mm* Barometerstand 0,04651° (A. SENDERS, *Chemische Ind.* **12**, 169 [1889]). Bestimmung von Toluol in Kohlenteerdestillaten s. H. G. COLMAN, und E. W. YEOMAN, *Journ. Soc. chem. Ind.* 38 T, 57, 152 [1919]; A. JAMES, ebenda **35**, 236; A. EDWARDS, ebenda **35**, 587; *Chem. Ztrlbl.* **1916**, I, 1196. Der Geruch des Toluols, beim Verdunsten auf Filtrierpapier geprüft, soll angenehm aromatisch sein; er ist, wenn ein schlechtgewaschenes Produkt vorliegt, scharf und unangenehm und oftmals brenzlich. Schließlich sei erwähnt, daß man auch mittels des Refraktometers die Reinheit des Toluols prüfen kann (A. KARPINSKY, *Petroleum* **13**, 760 [1918]).

Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen. Schwefelkohlenstoff kommt gar nicht oder nur spurenweise im Toluol vor. Thiotolene geben mit Isatin und Schwefelsäure eine rotstichige blaue Färbung, Nitrotoluole aus thiotolenhaltigem Toluol sind tiefer gelb als solche aus reinem Material und dunkeln an der Luft schneller nach; das gleiche Verhalten zeigen die

entsprechenden Toluidine (A. BIDET, *Compt. rend. Acad. Sciences* **108**, 520 [1889]; *Moniteur* **1889**, 487). Paraffinkohlenwasserstoffe bleiben bei Behandlung mit Schwefelsäure ungelöst, während das Toluol sulfuriert wird. Zum Sulfurieren verwendet man am besten 98%ige Schwefelsäure (100 *g* 20%iges Oleum und 400 *g* 96,4%ige Schwefelsäure). Man läßt 50 *cm*³ Toluol langsam auf 150 *cm*³ der Schwefelsäure tropfen und schüttelt vorsichtig, so daß die Temperatur nicht über 45° steigt. Dann führt man die Lösung in das Meßgefäß über, d. i. ein Scheidetrichter mit verlängertem und auf 0,01 *cm*³ genau graduiertem Hals, und wäscht mit 50 *cm*³ Schwefelsäure nach. Nach 2–3ʰ liest man das Volumen des abgeschiedenen Paraffins ab und fügt als Korrektur der Löslichkeit 0,6% hinzu. Man fand beispielsweise auf diesem Wege 1,797% Paraffine (H. G. EVANS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **38**, T 402 [1919]). In einigen Fabriken bestimmt man die Paraffine, indem man das Toluol in Nitrotoluole überführt und den unterhalb 160° siedenden Teil, welcher neben Nitrotoluol und Toluol die Paraffine enthält, mit 90%iger Schwefelsäure von Nitrotoluol und mit 20%igem Oleum von Toluol befreit (E. LEWIS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **39**, T 50 [1920]). Dieses Verfahren ergibt die Paraffine C_nH_{2n+2} ziemlich genau, nicht aber den Gesamtgehalt des ursprünglichen Toluols an gesättigten Kohlenwasserstoffen, da diese zu erheblichem Teil aus cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, welche sowohl bei der Nitrierung wie bei der Sulfurierung zumeist zerstört werden (H. G. COLMAN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **39**, T 50 [1920]). Da die Paraffine eine *D* von 0,743 haben, während unreines Toluol 0,8712 hat, und beim Mischen beider keine Volumveränderung eintritt, so kann man aus der Dichte einen Rückschluß auf die Reinheit des Materials machen. Für 1% Paraffin berechnet sich eine Erniedrigung der *D* um 0,0013. Das Verfahren setzt also voraus, daß die Verunreinigungen des Toluols nur aus Paraffinen oder diesen ähnlichen Verbindungen bestehen (J. S. LUMSDEN, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1366 [1919]). Schließlich kann man die Wertbestimmung des Toluols ausführen, indem man es unter genau festgelegten Versuchsbedingungen in Dinitrotoluol überführt und die unverbrauchte Salpetersäure im Nitrometer bestimmt. Nach dem Mehrergebnis an Gas, als es reines Toluol liefern würde, beurteilt man dann die Qualität des Toluols; außerdem kontrolliert man durch die Ausbeute an Dinitrotoluol das Resultat (J. S. LUMSDEN, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1366 [1919]). Alle diese zum Teil sehr sorgfältig ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden sind zum Teil überflüssig geworden, seit mit der Verringerung des Toluolbedarfs wieder eine Verbesserung der Qualität eingetreten ist. Bestimmung ungesättigter Verbindungen. Sie geschieht trotz der Einwände von C. HAEUSSERMANN (*Chem.-Ztg.* **23**, 224 [1899]) durch Bromtitration, wobei man statt des Bromwassers, das einen unbeständigen Bromtiter zeigt, eine $^n/_{10}$-Bromid-Bromatlösung (9,9167 *g* KBr und 2,7833 *g* $KBrO_3$ im *l* Wasser) in Gegenwart von Schwefelsäure (1 Tl. *konz.* Säure + 5 Tl Wasser) verwendet. Man fügt zu 10 *cm*³ der Probe 20 *cm*³ Säure und so lange Titerlösung hinzu, bis nach 5′ langem Schütteln die Färbung des Toluols bestehen bleibt, läßt 10′ stehen und liest, wenn die Färbung noch eben sichtbar ist, ab (1 Tropfen des Toluols muß dann auf frischbereitetem Jodkalium-Stärkepapier augenblicklich eine blaue Färbung geben). Der Verbrauch an Brom (1 *cm*³ Lösung = 0,008 *g* Brom) wird direkt angegeben. Reintoluol soll schon mit $^1/_{10}$ *cm*³ Bromlösung deutliche Bromreaktion geben. Kriegstoluole brauchten beispielsweise für 10 *cm*³ 9,58 *cm*³ Titrierlösung (EVANS, a. a. O.). Der sog. Schwefelsäuretest dient zur Feststellung, ob ungesättigte und verharzbare Verbindungen durch die Schwefelsäurewäsche aus dem Toluol entfernt worden sind (J. K. SMITH, *Chem.-Ztg.* **23**, 224 [1899]). Man schüttelt 5 *cm*³ Toluol 5′ mit 5 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure und vergleicht die entstandene Färbung mit der einer Lösung von Kaliumbichromat in 50%iger Schwefelsäure, die mit 5 *cm*³ reinstem Toluol überschichtet ist; reines Toluol soll die Schwefelsäure nicht anfärben. Über Bestimmung von Toluol in Gasen s. F. SCHULZ, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 772; in Benzin *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2555; in Lackverdünnungsmitteln J. D. JENKINS, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 2486.

Verwendung. Toluol ist ein wichtiges Lösungs- und Lackverdünnungsmittel. Es dient zur Herstellung vieler organischer Zwischenprodukte, die nachstehend näher beschrieben werden, ferner für den wichtigen Sprengstoff Trinitrotoluol (Bd. **IV**, 770). Schon früher erwähnt sind die aus Toluol gewonnenen Verbindungen Benzaldehyd (Bd. **II**, 206), Benzoesäure (Bd. **II**, 226), Saccharin (Bd. **II**, 240), p-Toluyl-o-benzoesäure (Bd. **I**, 504). Erwähnt sei schließlich seine Verwendung in der Analyse zur Wasserbestimmung in organischen Substanzen (H. KREIS, *Chem.-Ztg.* **32**, 1042; *Ztschr. angew. Chemie* **38**, 380).

Chlortoluole.

Von Halogenderivaten des Toluols sind diejenigen, welche Chlor in der Seitenkette tragen, das Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid, besonders wichtig, weniger die im Kern chlorierten Produkte, das o- und p-Chlortoluol, während Brom- und Jodderivate technisch nicht zur Verwendung gelangen.

Bei Behandlung des Toluols mit Chlor tritt das Halogen schrittweise in das Molekül ein, u. zw. hängt es von den Versuchsbedingungen ab, ob es den Benzolkern oder die Methylgruppe angreift. Chloriert man in der Siedehitze, so entstehen nacheinander Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid (ST. CANNIZARRO, *Ann. Chim.* [3] **45**, 468; F. BEILSTEIN und P. GEITNER, *A.* **139**, 332; F. BEILSTEIN, A. KUHLBERG und E. NEUHOF, *A.* **146**, 322, 331). Auch in der Kälte entstehen ausschließlich diese Verbindungen, wenn man im direkten Sonnenlicht arbeitet

(J. Schramm, *B.* **18**, 608), zumal in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (H. Erdmann, *A.* **272**, 150). Sonst findet die Bildung von Chlortoluolen statt, u. zw. zunächst von o- und p-Chlortoluol. Insbesondere fördert deren Entstehen Jod als Katalysator; es hindert selbst beim Siedepunkt des Toluols den Eintritt von Chlor in die Seitenkette (F. Beilstein und P. Geitner, *A.* **139**, 334; F. Beilstein und A. Kuhlberg, *A.* **146**, 318, 325). Ebenso wirken Molybdänpentachlorid und Eisentrichlorid (B. Aronheim und G. Dietrich, *B.* **8**, 1401; E. Seelig, *A.* **237**, 130).

Die Kernchlorierung von Toluol, die technisch nur wenig ausgeführt wird, erfolgt bei 0—10° mit der theoretischen Menge Chlor und Jod oder Ferrichlorid als Überträger. Es entstehen etwa 58% o-Chlortoluol und etwa 42% p-Chlortoluol. Die Zusammensetzung des Gemisches wird mit Hilfe des Erstarrungspunktes oder der Dichte ermittelt (A. Wahl, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 946; L. Gindraux, *Helv. chim. Acta* **12**, 921). Über die Chlorierung mit Sulfurylchlorid s. ferner O. Silberrad, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 1724; G. Book, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 521.

o-Chlortoluol ist ein farbloses Öl. *Schmelzp.* — 35,1°; Kp_{760} 158,5°; D_{15}^{15} 1,0877, D^{20} 1,0843. Durch Nitrierung entsteht ein Gemisch von 2,3-, 2,4-, 6,2- und 6,3-Chlornitrotoluol (W. Borsche, *B.* **45**, 271).

CH_3 / Cl

Darstellung. Technisches Verfahren. Toluol wird monosulfuriert wie auf S. 43 beschrieben. Das Sulfurierungsprodukt verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und leitet Chlor ein. Darauf wird direkt auf 180° aufgeheizt und mit überhitztem Wasserdampf die Sulfogruppe abgespalten und das gebildete o-Chlortoluol überdestilliert. Dieses wird mit Alkali gewaschen und fraktioniert (*BASF, D. R. P.* 294 638).

Man kann auch p-Toluolsulfochlorid chlorieren. Das gebildete o-Chlor-p-toluolsulfochlorid wird mit *konz.* Schwefelsäure verseift und die Sulfogruppe bei 180° abgespalten (*Ciba, D. R. P.* 133 000). Über die Darstellung durch direkte Chlorierung s. p-Chlortoluol.

Zur Reindarstellung im kleinen geht man mit Vorteil von o-Toluidin aus: Man erhitzt 440 *g* Kupferchlorid, 210 *g* Kupfer, 1840 cm^3 rohe Salzsäure und 370 *g* Wasser bis zum Hellwerden, läßt erkalten und versetzt mit 1 *kg* Eis. Währenddessen fügt man 1100 cm^3 Salzsäure zu 1 *kg* o-Toluidin und 1 *l* Wasser, gießt in 6 *l* Wasser, gibt 1½ *l* Salzsäure und 7 *kg* Eis hinzu und diazotiert mit einer Lösung von 640 Tl. Natriumnitrit in 5 *l* Wasser. Die Diazoniumlösung wird dann ziemlich rasch in die Kupferchlorürlösung gegossen. Es scheidet sich eine rotbraune Kupferverbindung ab, die sich bei 27° zersetzt. Das abgeschiedene Chlortoluol wird mit Wasserdampf übergetrieben, mit Natronlauge gewaschen und fraktioniert. Ausbeute 70% der Theorie (H. Erdmann, *A.* **272**, 144). Nach Modifikationen des Verfahrens von G. Heller und W. E. Galleh, *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 389, kann man bei Versuchen in kleinerem Maßstabe sogar Ausbeuten von 90% der Theorie erzielen. Vgl. auch die Calciumchloridmethode von R. Kuhn, *Schw. P.* 136 906, 141 750.

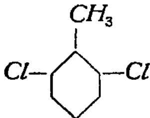
Verwendung zur Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd (Bd. **II**, 209) und o-Chlorbenzoesäure (Bd. **II**, 231), 2-Methyl-3-chloranthrachinon (Bd. **I**, 505).

p-Chlortoluol ist eine farblose Flüssigkeit. *Schmelzp.* 7,8°; *Kp* 162—162,2° (korr.), Kp_{10} 44°; D_{15}^{15} 1,0749. Darstellung. Das Chlorierungsgemisch des Toluols (s. o.) wird mit *konz.* Schwefelsäure bei 114° behandelt. o-Chlortoluol wird sulfuriert; die p-Verbindung bleibt unangegriffen. Man verdünnt und destilliert mit Wasserdampf das p-Chlortoluol über. Die Lösung enthält die o-Chlortoluol-p-sulfosäure, sie wird auf o-Chlortoluol verarbeitet (A. Wahl, *D. R. P.* 376 634; E. Seelig, *A.* **237**, 152). Zur Reindarstellung im kleinen geht man von p-Toluidin aus und arbeitet, wie bei o-Chlortoluol beschrieben.

CH_3 / Cl

Verwendung. p-Chlortoluol dient zur Gewinnung von p-Chlorbenzaldehyd (Bd. **II**, 209), p-Chlorbenzoesäure (Bd. **II**, 232), 1-Chlor-4-methylanthrachinon (Bd. **I**, 504), 2,4- und 3,4-Nitrochlortoluol (s. 34).

2,6-Dichlortoluol. Farblose Flüssigkeit. *Kp* 198°. Die Darstellung erfolgt aus 2-Amino-6-chlortoluol (s. S. 38) durch Diazotieren und Ersatz der Diazogruppe durch Chlor. Das technisch dargestellte Produkt ist nicht rein, es enthält 2,4-Dichlortoluol (*Fierz*, Farbenchemie III, 101; *Geigy, D. R. P.* 210 856). Verwendung für 2,6-Dichlorbenzaldehyd (Bd. **II**, 210).

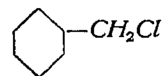


Die Chlorierung von Toluol in der Seitenkette bleibt im Prinzip gleich für Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid.

Darstellung. Man chloriert Toluol bei Siedehitze im Sonnenlicht oder mit Hilfe einer Starklichtlampe unter Zusatz von Phosphorpentachlorid oder -trichlorid bis zur berechneten Gewichtszunahme und fraktioniert (*Fierz*, Farbenchemie III, 98). Im großen arbeitet man genau wie im Laboratorium in Glasballons, die im Chlorcalcium- oder Sandbad erhitzt werden. Der entweichende Chlorwasserstoff wird auf Salzsäure verarbeitet. Die Fraktionierung gelingt mit hohen Kolonnen glatt.

Eine Anzahl technischer Verfahren ist in der Literatur beschrieben, einige wenige seien kurz erwähnt: B. Lorges, *Rev. Chim. ind.* **34**, 10, 50; Freund, *Chem.-Ztg.* **51**, 803; A. George, *A. P.* 1 557 153; National Aniline Co., *A. P.* 1 733 268; Schering-Kahlbaum, *D. R. P.* 478 084; F. Bergel, *B.* **59**, 153. Die Chlorierungen mit Sulfurylchlorid sind nicht technisch (A. Wohl, *D. R. P.* 139 552, 160 102, 162 394).

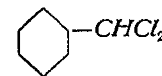
Benzylchlorid. Farblose Flüssigkeit von stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruch. *Schmelzp.* 48°; *Kp* 179° (korr.), Kp_{12} 64°; D^{15}_{15} 1,104°; in Wasser unlöslich. Die Verbindung ist ungemein reaktionsfähig. Sie gibt beim Kochen mit Pottaschelösung Benzylalkohol, mit Kaliumacetat Benzylacetat, mit Anilin Benzylanilin und Dibenzylanilin, mit Kaliumcyanid Benzylcyanid, mit Kaliumrhodanid Benzylrhodanid. Gelinde Oxydationsmittel, wie Bleinitrat, führen sie in Benzaldehyd über, stärkere, wie verdünnte Salpetersäure, in Benzoesäure. Die Nitrierung liefert o- und p-Nitrobenzylchlorid; die Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol regeneriert Toluol.



Analytisches. Gewöhnliche Verunreinigungen des technischen Produkts sind Benzalchlorid, Benzotrichlorid und Chlortoluole. Man macht Siedepunktbestimmung, stellt das *spez. Gew.* fest und bestimmt das am Methyl haftende Chlor, indem man eine Probe mit heiß gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung 5′ kocht und das abgespaltene Chlorsilber wägt. Benzotrichlorid kann an der Malachitgrünbildung beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid erkannt werden (vgl. auch Lubs, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1451).

Verwendung. Benzylchlorid dient in großen Mengen zur Alkylierung (Bd. **I**, 235), insbesondere zur Darstellung von benzylierten aromatischen Basen, wie Benzylanilin (Bd. **I**, 475), Methyl- und Äthylbenzylanilin und deren Sulfosäuren (Bd. **I**, 473, 475), Äthylbenzyl-m-toluidinsulfosäure (S. 47), Benzyl-p-aminophenol (Bd. **VIII**, 349), 4-Chlor-2-aminophenylbenzyläther (Bd. **VIII**, 345), Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid bzw. dessen Sulfosäure (Leukotrop O bzw. W), ferner für Alkylnaphthalinsulfosäuren (Bd. **VII**, 798). Benzylchlorid ist Ausgangsmaterial für Benzylalkohol (Bd. **II**, 286), Benzaldehyd (Bd. **II**, 206); in der Riechstofftechnik für Phenylessigsäure und Ester (Bd. **VIII**, 838), Phenyläthylalkohol (Bd. **VIII**, 205), Benzylacetat (Bd. **II**, 287, **VIII**, 838), Benzylmonochloracetat (Bd. **VIII**, 838), Benzylbutyrat (Bd. **VIII**, 839), Benzylbenzoat (Bd. **II**, 288), ferner für Dibenzyläther (Bd. **II**, 287), Benzylisovalerianat (Bd. **II**, 288), Benzylsalicylat (Bd. **II**, 288), die als Lösungs- und Weichmachungsmittel in der Celluloselackindustrie dienen. Es findet Verwendung für künstliche Gerbstoffe (Bd. **V**, 690) (*BASF*, *D. R. P.* 290 965; *I. G.*, *D. R. P.* 436 881, 449 113), für Kunstharze und Lacke (Bd. **VII**, 10, *I. G.*, *D. R. P.* 446 999).

Benzalchlorid, Benzylidenchlorid, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Dämpfe zu Tränen reizen. E. P. −17°; *Kp* 214° (korr.); D^{14} 1,2557. Die Verbindung geht beim Kochen mit Pottaschelösung, bei Behandlung mit 2 *Mol.-Gew. konz.* Schwefelsäure sowie beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzaldehyd über.



Darstellung s. o. Verwendung für Benzaldehyd (Bd. **II**, 206). Benzalchlorid ist vorgeschlagen zur Darstellung von Essigsäureanhydrid (A. Wacker, *E. P.* 165 747) und für Kunstharze (Dynamit A.-G., *D. R. P.* 355 389).

o-Chlorbenzalchlorid, farblose Flüssigkeit, *Kp* 228,5°, D_{15} 1,399 (H. Erdmann, *A.* **272**, 151). Darstellung durch Chlorierung von o-Chlortoluol in der Seitenkette. Verwendung für o-Chlorbenzaldehyd (Bd. **II**, 209).

2,6-Dichlorbenzalchlorid, farbloses Öl, Kp_{16} 116°. Darstellung durch Chlorierung von 2,6-Dichlortoluol (*Fierz*, Farbenchemie III, 99; *Geigy, D. R. P.* 213503). Verwendung für 2,6-Dichlorbenzaldehyd (Bd. **II**, 210).

Benzotrichlorid ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, $C_6H_5-CCl_3$ *Schmelzp.* −22,5°; *Kp* 213–214°, Kp_{25} 105°; D^{14} 1,380; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder in Gegenwart von Katalysatoren, wie Eisen, schon bei 90° (P. SCHULTZE, *D. R. P.* 82927, 85493) geht Benzotrichlorid in Benzoesäure über; schneller verläuft diese Reaktion beim Erwärmen mit Alkalien oder mit Schwefelsäure, welche 4,6% Wasser enthält (F. JENSSEN, *D. R. P.* 6685).

Erwärmt man Benzotrichlorid mit Resorcin, so erhält man Resorcinbenzein; mit Anilin, Nitrobenzol und Eisenfeile gewinnt man p·p-Diaminotriphenylcarbinolsalz (O. DOEBNER, *A.* **217**, 343 [1883]). Mit 2 *Mol.-Gew.* Dimethylanilin unter Zusatz von Zinkchlorid erhitzt, liefert Benzotrichlorid Malachitgrün (O. DOEBNER, *A.* **217**, 250 [1885]; *Agfa, D. R. P.* 4322); analog erhält man mit Methyläthylanilin das Brillantgrün (O. DOEBNER, *A.* **217**, 261, 266; *Agfa, D. R. P.* 18959) und mit Diphenylamin Diphenylamingrün (O. DOEBNER, *B.* **15**, 237 [1882]; R. MELDOLA, *Journ. chem. Soc. London* **41**, 192 [1882]). Diese Farbreaktion ist sowohl für Benzotrichlorid wie für tertiäre aromatische Basen mit freier p-Stellung charakteristisch. Sie versagt deshalb beim Dimethyl-p-toluidin und Dimethyl-β-naphthylamin. Es ist aber beachtenswert, daß die Reaktion, wohl infolge sterischer Hinderung, auch beim Dimethyl-o- und m-toluidin sowie beim Dimethyl-α-naphthylamin ausbleibt. Erwärmt man ein Gemisch von Isochinolin und Chinaldin mit Benzotrichlorid, so entsteht Chinolinrot (A. W. HOFMANN, *B.* **20**, 9 [1887]; E. JACOBSEN, *D. R. P.* 19306, 23967; *Agfa, D. R. P.* 40420).

Darstellung s. o. Verwendung hauptsächlich zur Herstellung von Benzoesäure, wobei als Nebenprodukt Benzaldehyd entsteht (Bd. **II**, 226). Ferner für 1-Naphthol-4-phenylketon (Cibanaphthol RP, Bd. **VII**, 812), Naphthochromgrün G (Bd. **VII**, 857), Chinolinrot (Bd. **III**, 201), Benzotrichlorid ist vorgeschlagen zur Darstellung von Benzoesäureanhydrid (BRITISH DYESTUFFS, *E. P.* 280373), Benzoylchlorid (*BASF, D. R. P.* 331696) und Benzonitril (*I. G., D. P. a.* J. 36478, 36891).

Nitrotoluole.

Die Nitrierung des Toluols (vgl. Bd. **IV**, 770) führt stufenweise erst zu einem Gemisch der 3 Mononitrotoluole, in dem die o- und p-Verbindung weit überwiegt, dann zum 2,4-Dinitrotoluol und schließlich zum 2,4,6-Trinitrotoluol, die beide nur von geringen Mengen isomerer Verbindungen begleitet sind.

Die Nitrierung des Toluols mit Salpetersäure (*D* 1,475) liefert bei:

0°	56 % o-,	3,1 % m-	und 40,9 %	p-Nitrotoluol
30°	56,9 % „	3,2 % „	„ 39,9 %	„
60°	57,5 % „	4 % „	„ 38,5 %	„

Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf den Nitrierungsverlauf ist also sehr gering. Die Menge der o- und m-Verbindung wächst etwas auf Kosten der p-Verbindung (A. F. HOLLEMAN und J. E. VAN DEN AREND, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **28**, 408 [1909]; derselbe und J. VERMEULEN, *Chem. Ztrlbl.* **1912**, I, 1820; dieselben und J. DE MOOY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **33**, 1 [1914]; s. auch E. NOELTING und S. FOREL, *B.* **18**, 2672 [1885]; K. HOLDERMANN, *B.* **39**, 1255, 1256 [1906]; R. GIOVETTI, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 890, 2139). m-Nitrotoluol ist zuerst von P. MONNET, F. REVERDIN und E. NOELTING (*B.* **12**, 433 [1879]; vgl. E. NOELTING und O. N. WITT, *B.* **18**, 1337 [1885]) im Nitrierungsgemisch nachgewiesen worden. Eine bessere Ausnutzung der Salpetersäure erzielt man, wenn man mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert. Verwendet man eine Mischsäure, welche 55% Schwefelsäure, 25% Salpetersäure und 20% Wasser enthält, und nitriert 1 Tl. Toluol mit 2,3 Tl. dieser Mischsäure bei 30°, so wird die Salpetersäure fast restlos verbraucht, und es entsteht ein Nitrotoluolgemisch, bestehend aus 62% o-, 33,5% p- und 4,5% m-Nitrotoluol, in einer Ausbeute von 140—142% des angewendeten Toluols, vorausgesetzt, daß dieses rein war. Nitrotoluole aus thiotolenhaltigem Toluol dunkeln an der Luft schneller nach als solche aus reinem Ausgangsmaterial. Das Gemisch der Nitrotoluole kommt zum geringen Teil als solches in den Handel. Ein Gemisch von

Nitrobenzol mit den Nitrotoluolen wird als „schweres Öl" bezeichnet und für bestimmte Zwecke aus den Bestandteilen gemischt. Steigert man bei der Nitrierung des Toluols mit Salpetersäure die Temperatur, oder verwendet man konzentriertere Säure, so erhält man neben den Mononitroverbindungen vorzugsweise 2,4-Dinitrotoluol, das sowohl aus o- wie aus p-Nitrotoluol entsteht. Es wird von etwas 2,6-Dinitrotoluol begleitet. Im großen isoliert man erst das Gemisch der Mononitrotoluole und unterwirft es dann der Weiternitrierung mit Mischsäure. Das vom festen 2,4-Dinitrotoluol abgeschleuderte Öl, das sog. Tropföl, wurde früher bis zu 7—10% erhalten. Es bestand aus den Mononitrotoluolen, unter denen die m-Verbindung angereichert war, aus 2,4-, 2,6- und 2,3-Dinitrotoluol. Schon seit längerer Zeit wird es in viel geringerer Menge gewonnen und hat auch seine Zusammensetzung geändert. Insbesondere ist es frei von Mononitroverbindungen (B. LEPSIUS, *Chem.-Ztg.* **20**, 839 [1896]). Es wird von den Farbenfabriken an die Sprengstoffabriken zur Verarbeitung auf Trinitrotoluol verkauft. In einem Zentrifugenöl von rohem, festem Dinitrotoluol aus der Mailänder Sprengstoffabrik Cengio der SOCIETÀ ITALIANA PRODOTTI ESPLODENTI wurden m- und p-Nitrotoluol, 2,4- 2,5- und 3,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und ein Isomeres desselben (2,3,5- oder 2,3,6-Trinitrotoluol) aufgefunden (E. MOLINARI und M. GINA, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **9**, 239). Über die Isomerieverhältnisse bei der Dinitrierung vgl. W. H. GIBSON, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 270.

Das bei der Weiternitrierung von 2,4-Dinitrotoluol entstehende 2,4,6-Trinitrotoluol wird von Isomeren begleitet, unter denen sich manchmal 2,3,4- (2,3,6- und 3,4,6-) Trinitrotoluol in erheblicher Menge befindet (W. H. GIBSON). Die Isomeren sammeln sich mit niedrigeren Nitrierungsprodukten in der Krystallisationsmutterlauge des Hauptprodukts an (Bd. **IV**, 770).

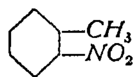
Es existieren eine Anzahl Vorschläge, durch Variation der Nitrierbedingungen das Verhältnis der Isomeren zu ändern, z. B. H. WOLF, *D. R. P.* 310 772; M. BATTEGAY, *F. P.* 619 224; CHEM. FABRIK GRÜNAU, *D. R. P.* 207 170. Steigert man bei der Nitrierung Temperatur, Druck oder Zeitdauer ungewöhnlich hoch, so erfolgt entweder Oxydation zu Trinitrobenzoesäure oder Zerstörung des Benzolringsystems unter Bildung von Tetranitromethan (W. WILL, G. KNÖFFLER und M. BEETZ, *B.* **47**, 704 [1914]).

Nitriert man Toluol bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in der Hitze, so entstehen Trinitrokresol und daneben Nitrooxybenzoesäuren. Es findet also neben der Nitrierung eine Oxydation statt (R. WOLFFENSTEIN und O. BÖTERS, *D. R. P.* 194 883).

Über die gewerbliche Vergiftung durch Nitrotoluole s. Bd. **V**, 730.

Die Bestimmung der NO_2-Gruppe geschieht durch Titration mit saurer oder alkalischer Zinnchlorürlösung (H. LIMPRECHT, *B.* **11**, 35 [1878]; S. W. YOUNG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **19**, 812 [1897]; P. ALTMANN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 370 [1901]; E. DE W. S. COLVER und E. B. R. PRIDEAUX, *Journ. Soc. chem. Ind.* **36**, 480 [1917]; J. G. F. DRUCE, *Chem. News* **118**, 133 [1919]; D. FLORENTIN und K. VANDENBERGHE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 158 [1919]) oder mit Titanchlorid (E. KNECHT und E. HIBBERT, *B.* **40**, 3819 [1907]; vgl. COLVER und PRIDEAUX sowie FLORENTIN und VANDENBERGHE, a. a. O.; F. L. ENGLISH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **12**, 894 [1920]).

o-Nitrotoluol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung. Sie ist dimorph. Die eine Modifikation erstarrt bei -9,5°, die andere bei —3,6° (I. v. OSTROMISSLENSKI, *Ztschr. physikal. Chem.* **57**, 341 [1907]; E. KNOEVENAGEL, *B.* **40**, 510 [1907]). Kp_{760} 220,4°; D^{15}_{15} 1,1643. Mit Wasserdampf flüchtig; 1 *kg* Dampf von 100° nimmt 30 *g* o-Nitrotoluol mit. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Bichromatmischung liefert o-Nitrobenzoesäure; mit Mangandioxydsulfat, $Mn(SO_4)_2$, kann man o-Nitrobenzaldehyd erhalten (*BASF, D. R. P.* 175 295). Beide Oxydationsprodukte entstehen je nach den Versuchsbedingungen mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (*BASF, D. R. P.* 179 589), mit Ceroverbindungen (*M. L. B., D. R. P.* 174 238), mit Hypochloritlösung in Gegenwart von Nickelverbindungen (*BASF, D. R. P.* 127 388). Die Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak liefert o-Tolylhydroxylamin, mit Eisen und Salzsäure o-Toluidin, mit Eisen



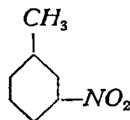
oder Zinkstaub und Alkalilauge o-Azoxy- und o-Azotoluol. Sehr eigenartig verläuft die Einwirkung von *konz.* Natronlauge bei 150°. Es entsteht durch einfache Umlagerung Anthranilsäure — über den Mechanismus dieser Reaktion s. R. SCHOLL, *Monatsh. Chem.* **34**, 1011 [1913] — daneben Azo- und Azoxybenzoesäure (*BASF, D. R. P.* 114 839; L. PREUSS und A. BINZ, *Ztschr. angew. Chem.* **13**, 385 [1900]), o-Nitrobenzylalkohol und Anthranil (*Kalle, D. R. P.* 194 811). Die partielle Chlorierung des o-Nitrotoluols führt zu o-Nitrobenzylchlorid, o-Chlortoluol, o-Chlorbenzylchlorid (*Kalle, D. R. P.* 110 010), mit Eisen als Überträger zu 2,6- und 2,4-Nitrochlortoluol, die Nitrierung zu 2,4- neben 2,6-Dinitrotoluol. Mit Oxalsäureester kondensiert sich o-Nitrotoluol bei Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylatlösung zu o-Nitrophenylbrenztraubensäure (A. REISSERT, *B.* **30**. 1036 [1897]; *D. R. P.* 92794).

Darstellung. Die Nitrierung des Toluols (vgl. Bd. **IV**, 770) wird in einem gewöhnlichen Nitrobenzolapparat (Bd. **II**, 270) ausgeführt. Man verwendet die oben (S. 29) angegebenen Mengen, oder man läßt zu 100 *kg* Toluol ein Gemisch von 100 *kg* Salpetersäure (44° *Bé*) und 150 *kg* Schwefelsäure (66° *Bé*) unter Rühren und Kühlung (die Temperatur soll etwa 30° betragen) zufließen, was etwa 12^h beansprucht. Ausbeute an Rohprodukt etwa 140 *kg*. Man wäscht mit Wasser und Alkalilauge und treibt etwas unangegriffenes Toluol mit Wasserdampf über. Die Trennung von o-, m- und p-Nitrotoluol erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation in hohen Kolonnenapparaten (G. A. SCHOEN, *Chem.-Ztg.* 27, 791; H. BAUM, ebenda **21**, 1043; V. MOLINARI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2408). Bei 96—97° unter 12 *mm* Druck destilliert ziemlich reines o-Nitrotoluol, bei 97—107° eine alle drei Isomere enthaltende Mittelfraktion; sie wird gesammelt und nochmals destilliert. Zurück bleibt p-Nitrotoluol, das man durch Abkühlen zur Krystallisation bringt und zentrifugiert (vgl. *Griesheim, D. R. P.* 97013; *M. L. B., D. R. P.* 158 219). Im Laboratorium ist diese Trennung nur äußerst schwer durchzuführen.

Reinigungsverfahren des rohen o-Nitrotoluols, die auf einer Zerstörung beigemengter p-Verbindung durch Reduktionsmittel beruhen (F. REVERDIN und CH. DE LA HARPE, *Chem.-Ztg.* **12**, 787 [1888]; H. LÖSNER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **50**, 567 [1894]; *D. R. P.* 78002; THE CLAYTON ANILINE Co., *D. R. P.* 92991), werden, trotzdem sie den Zweck erreichen, im großen nicht mehr angewendet.

Analytisches. o-Nitrotoluol wird jetzt fast völlig rein geliefert; doch ist eine Verunreinigung mit p-Nitrotoluol (bis 4%) nicht selten. Man kann dieses nachweisen, indem man mit Eisen und Salzsäure zu dem Toluidin reduziert und dieses in dort (S. 39) angegebener Weise analysiert (A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **27**, 461 [1908]). Sulfuriert man das Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) und kocht die entstandenen Sulfosäuren mit Natronlauge, so geht die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure in Dinitrosostilbendisulfosäure über, deren alkalische Lösung dunkelrot gefärbt ist, während o-Nitrotoluolsulfosäure unverändert bleibt und sich in der Lauge mit gelblicher Farbe löst. Man kann dann colorimetrisch mit Hilfe von Testproben den Gehalt an p-Verbindung abschätzen (F. REVERDIN und CH. DE LA HARPE, *Chem.-Ztg.* **12**, 787 [1888]; *Ztschr. analyt. Chem.* **29**, 215 [1890]).

Verwendung zur Darstellung von o-Toluidin (S. 36), o-Tolidin (S. 42), wobei o-Azotoluol und o-Hydrazotoluol als Zwischenprodukte auftreten (Bd. **II**, 221), ferner für 2-Nitro-6-chlortoluol (S. 35), 2-Nitro-4-chlortoluol (S. 34), o-Nitrobenzylchlorid (Bd. **II**, 210), o-Nitrobenzylalkohol (Bd. **II**, 210), o-Nitrobenzaldehyd (Bd. **II**, 210), o-Nitrobenzoesäure (Bd. **II**, 232), Anthranilsäure (Bd. **II**, 233), 2-Nitrotoluol-4-sulfosäure (S. 45), 4,4'-Dimethyl-3,3'-dinitrodiphenylmethan (*Bayer, D. R. P.* 67001, vgl. *Ciba, D. R. P.* 325 062), Indol (Bd. **VI**, 257). o-Nitrotoluol dient zusammen mit p-Nitrotoluol als Oxydationsmittel beim Fuchsinprozeß (Bd. **V**, 436). L. MORANGE empfiehlt o-Nitrotoluol als Antiklopfmittel, *F. P.* 673 305, 673 292.



m-Nitrotoluol. Gelbliche Flüssigkeit, *Schmelzp.* 16,2°, *Kp* 230—231°, D^{22} 1,168. Starke Oxydationsmittel führen zur m-Nitrobenzoesäure (BEILSTEIN, *A.* **155**, 25; E. NOELTING, *B.* **12**, 443; BIGELOW, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 1573). Die Reduktion, sauer, neutral oder katalytisch, gibt m-Toluidin, alkalisch oder elektrolytisch m-Azoxytoluol, m-Hydrazotoluol, m-Azotoluol. Durch Nitrierung entsteht 3,4,6-Trinitrotoluol (W. H. GIBSON, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 240).

Darstellung. Die technische Mittelfraktion der Nitrotoluoldestillation, wie sie oben beschrieben, enthält etwa 75% m-Nitrotoluol. Sie wird einer weiteren Vakuumdestillation unterworfen. Die Fraktion zwischen 100—103°, etwa 50% der Gesamtmenge, wird durch Abkühlen auf 0—5° zur Krystallisation gebracht und zentrifugiert. Der flüssige Rest geht in die Fabrikation zurück oder als flüssiges Nitrotoluol in Sprengstofffabriken.

Verwendung für m-Toluidin (S. 39), m-Tolidin (S. 43), m-Nitrobenzoesäure (Bd. **II**, 232).

p-Nitrotoluol bildet farblose rhombische Krystalle vom *Schmelzp.* 54,5°; Kp_{760} 237,7°; Kp_9 104,5°; D^{55}_{55} 1,1392. Wird von verdünnter Salpetersäure, Chromsäuremischung oder Permanganatlösung zu p-Nitrobenzoesäure oxydiert. Oxydation mit Cerverbindungen gibt neben dieser p-Nitrobenzaldehyd (*M. L. B.*, *D. R. P.* 174 238). Bleisuperoxyd in *konz.* Schwefelsäure liefert p-Nitrobenzylalkohol (O. Dieffenbach, *D. R. P.* 214 949). Die Reduktion mit Eisen und Salzsäure führt zu p-Toluidin, die alkalische Reduktion zu p-Azoxy-, p-Azo- und p-Hydrazotoluol. Durch Chlorierung erhält man p-Nitrobenzylchlorid, durch Nitrierung reines 2,4-Dinitrotoluol, durch Sulfurierung p-Nitrotoluol-o-sulfosäure. Mit *konz.* alkoholischer Kalilauge erhält man p,p'-Dinitrodibenzyl und p,p'-Dinitrostilben (O. Fischer und E. Hepp, *B.* **26**, 2231 [1893]), mit Natronlauge und Schwefel p-Aminobenzaldehyd (Geigy, *D. R. P.* 86874; J. Boeseken, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **48**, 474), mit Natriumsulfit p-Toluidinsulfosäure (H. Weil, *B.* **55**, 732). Durch Chlorierung bei 65° mit $SbCl_3$ als Katalysator entsteht 2-Chlor-4-nitrotoluol (*Schmelzp.* 62—65°, W. Davies, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 806).

CH_3 — NO_2

Darstellung s. o-Nitrotoluol.

Analytisches. Nachweis und quantitative Bestimmung im o-Nitrotoluol nach Reduktion zu Toluidin s. A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **27**, 461 [1908]; G. A. Schoen, *Chem.-Ztg.* **12**, 494 [1888]; B. Glasmann, *B.* **36**, 4260 [1903]. Colorimetrische Bestimmung im o-Nitrotoluol s. bei diesem.

Verwendung zur Fabrikation von p-Toluidin (S. 39), p-Nitrotoluol-o-sulfosäure (S. 45), p-Nitrobenzoesäure (Bd. **II**, 232), p-Aminobenzaldehyd (Bd. **II**, 211). Auch ein Farbstoff, das Türkisblau, wird aus p-Nitrotoluol (durch Kondensation mit Michlers Hydrol und nachfolgende Oxydation) gewonnen. Weiter ist p-Nitrotoluol als Campherersatz im Celluloid vorgeschlagen (Bd. **III**, 126).

2,4-Dinitrotoluol. Monoklin prismatische Nadeln aus Wasser vom *Schmelzp.* 71°. D_{15} 1,518, $D^{70,5}$ 1,3208. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol. 100 Tl. Schwefelkohlenstoff lösen bei 17° 2,19 Tl. Die Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuremischung liefert 2,4-Dinitrobenzoesäure, die Reduktion mit Eisen und Essigsäure 2,4-Diaminotoluol (m-Toluylendiamin). Die partielle Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure gibt nur 4-Nitro-2-aminotoluol, mit kalter Schwefelammonlösung 2-Nitro-4-aminotoluol (s. d.), während mit Eisen und Salzsäure sowie mit heißer Schwefelammonlösung beide Reduktionsprodukte nebeneinander gebildet werden (Wülfling, *D. R. P.* 67018). Die Nitrierung führt zum 2,4,6-Trinitrotoluol. Mit p-Nitrosodimethylanilin kondensiert sich 2,4-Dinitrotoluol zum p-Dimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds, aus dem man leicht den Aldehyd abspalten kann (F. Sachs und R. Kempf, *B.* **35**, 1226 [1902]). Mit Aceton und Kalilauge gibt Dinitrotoluol eine blaue Färbung, die mit Essigsäure in Violettrot übergeht (S. V. Janovsky, *B.* **24**, 972 [1891]), mit aromatischen Körpern, wie Naphthalin, α-Naphthol u. a. m., gefärbte Molekülverbindungen (Bd. **VII**, 782, 810).

CH_3 — NO_2 — NO_2

Darstellung. Im kleinen geht man am besten von reinem p-Nitrotoluol aus. Man läßt zu 100 Tl. eine Mischung von 75 Tl. Salpetersäure (91—92%ig) und 150 Tl. Schwefelsäure (95—96%ig) bei 60—65° unter Rühren zufließen, erwärmt noch $1/2^h$ auf 80—85° und verarbeitet wie üblich. Ausbeute 130 Tl. (berechnet 132,5 Tl.)

(C. HAEUSSERMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **4**, 661). Im großen verfährt man nach E. C. KAYSER (*Ztschr. Farbenind.* **2**, 18, 32) wie in Bd. **IV**, 770 angegeben.

Verwendung hauptsächlich für 2,4,6-Trinitrotoluol (s. u.). In der Farbstofftechnik benutzt man Dinitrotoluol zur Fabrikation von m-Toluylendiamin (S. 41). Verwendung für Schwefelfarbstoffe s. *Bayer, D. R. P.* 201 835, 201 836; *Ciba, D. R. P.* 120 175, für 2,4-Dinitrobenzaldehyd Bd. **II**, 211. Da Dinitrotoluol eine gewisse Detonierbarkeit zeigt, ist es ein wichtiger Bestandteil von Explosivstoffen, z. B. Cheddit (Bd. **IV**, 769, vgl. C. CLAESSEN, *D. R. P.* 295 181, 298 859).

CH_3 / NO_2 — Ring — NO_2 / NO_2

2,4,6-Trinitroluol. Das Wesentliche über Eigenschaften und Darstellung ist bereits Bd. **IV**, 770 ff. gebracht worden, so daß hier nur einige ergänzende Angaben nötig sind. Trinitrotoluol, häufig TNT genannt, bildet in reinstem Zustande farblose rhombische Krystalle (aus Alkohol) vom *Schmelzp.* 80,80—80,85° (W. RINTOUL, *Journ. Soc. chem. Ind.* **34**, 60 [1915]). Verpuffungstemperatur 312—318°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 3691 *cal./g*. Es ist nur spurenweise in Wasser löslich. Aus 1 *l* kochendem Wasser krystallisieren beim Erkalten 1,5 *g* aus. 1 *g* erfordert bei 22° 61 Tl., bei 58° etwa 10 Tl. 98%igen Alkohol zur Lösung; 100 Tl. Schwefelkohlenstoff lösen bei 17° 0,386 Tl. In Äther leicht, in Benzol sehr leicht löslich. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, mit α- und β-Naphthol (Bd. **VII**, 782, 810), Phenanthren u. s. w. gibt Trinitrotoluol Additionsprodukte. Bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure geht es in 2,4,6-Trinitrobenzoesäure über, desgleichen, u. zw. sehr glatt, bei Behandlung mit Chromtrioxyd in *konz.* Schwefelsäure bei 40—50° (*Griesheim, D. R. P.* 127 325) sowie durch elektrolytische Oxydation in Suspension mit 30%iger Schwefelsäure (F. SACHS und R. KEMPF, *B.* **35**, 2712 [1902]). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert 2,4,6-Triaminotoluol (H. WEIDEL, *Monatsh. Chem.* **19**, 224 [1908]), die mit alkoholischem Schwefelammon 2,6-Dinitro-4-aminotoluol. Mit Benzaldehyd kondensiert sich Trinitrotoluol zu 2,4,6-Trinitrostilben, mit p-Nitrosodimethylanilin zum p-Dimethylaminoanil des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds (F. SACHS und W. EVERDING, *B.* **35**, 1236 [1902]). Mit Aceton und Kalilauge erhält man eine bordeauxrote Färbung (B. LEPSIUS, *Chem.-Ztg.* **20**, 839 [1896]). Trinitrotoluol färbt die Haut gelb. Mit einem Gemisch von Wasserglas, Glaubersalz und Alaun kann man die Färbung beseitigen (J. KLEMENZ, *D. R. P.* 317 538).

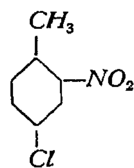
Darstellung. Die Gewinnung in kleinem Maßstabe geht vom reinen 2,4-Dinitrotoluol aus (C. HAEUSSERMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **4**, 661 [1891]), die technische Fabrikation vom Rohprodukt (E. C. KAYSER, *Ztschr. Farbenind.* **2**, 16 [1913]; Bd. **IV**, 770). Neuere Einzelheiten über die Darstellung findet man bei I. W. HUMPHREY, *Journ. Ind. engin. Chem.* **8**, 998 [1917]; N. COPISAROW, *Chem. News* **112**, 247 [1915]; **113**, 37 [1916]; E. J. HOFFMANN, *Chem. News* **115**, 73 [1917]; s. R. POLLITZER und V. JELOCNIK, *D. R. P.* 299 661; DYNAMIT A. G., *D. R. P.* 452 907; R. GINA, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 326. Die Verluste bei der Fabrikation rühren von Oxydation her. Sie können nach A. S. EASTMAN (*Journ. Ind. engin. Chem.* **11**, 1124 [1919]) bis 10% betragen, aber doch wohl nur bei Verwendung unreinen Ausgangsmaterials oder unsachgemäßer Leitung der Nitrierung. Die Scheidung des TNT von der Abfallsäure in der Hitze ist der DYNAMIT AKT.-GES. VORM. ALFRED NOBEL & CO. durch *D. R. P.* 254 754 geschützt. Das technische Produkt enthält immer Tetranitromethan (R. GÄRTNER, *D. R. P.* 416 905, 417 378). Es wird daher im großen meist umkrystallisiert (vgl. Bd. **VI**, 826). Man kann das Produkt durch Umkrystallisieren aus Trichloräthylen oder Tetrachloräthan reinigen (SPRENGSTOFF AKT.-GES. CARBONIT, *D. R. P.* 299 015, 301 797), ferner durch Auflösen in 80—100° heißer *konz.* Schwefelsäure und Abkühlen, ev. unter Zusatz von Wasser, wobei Trinitrotoluol unverändert ausfällt, während die Verunreinigungen gelöst bleiben (V. VENDER, *D. R. P.* 237 738), ebenso durch Krystallisation aus Toluol oder o-Nitrotoluol (*D. R. P.* 277 325; *E. P.* 341 718).

Analytisches. Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Punkte: Farbe. Die klare, schwach bräunliche Farbe des geschmolzenen raffinierten Materials soll sich bei 100° innerhalb 2h nicht ändern. Kornfeine. Roh (90%ig) soll es durch ein 10-Maschen-Sieb, raffiniert (94%ig) durch ein 12-Maschen-Sieb und als Sprengstoff durch ein 30-Maschen-Sieb ohne Klumpenrückstand fallen. Feuchtigkeit. Bestimmung durch Trocknen von 2 *g* über *konz.* Schwefelsäure während 24h. Der Gehalt darf 0,10% (höchstens 0,15%) nicht übersteigen. Acidität. Man titriert die durch Schütteln von 10 *g* mit 100 *cm*³ kaltem und 50 *cm*³ heißem Wasser erhaltene und abgezogene Flüssigkeit mit $^{n}/_{10}$-Alkalilauge gegen Phenolphthalein. Unlösliches. Beim Lösen von 10 *g* in 150 *cm*³ heißem, 95%igem Alkohol, Filtrieren im GOOCH-Tiegel, Waschen mit 100 *cm*³ Alkohol und Trocknen bei 95° während 1h sollen nicht mehr als 0,15%, beim Behandeln mit Benzol nicht mehr als 0,2% für Roh-, 0,15% für Mittel- und 0,1% für raffiniertes Material verbleiben. Der Rückstand enthält häufig Bleisalz, aus den Wandungen der Waschwasserbehälter herstammend. Aschengehalt. Man benutzt entweder den Unlöslichkeitsrückstand (s. o.) oder verbrennt 1 *g* (ev. 2 *g*) im Platintiegel. Der Gehalt im rohen TNT soll 0,10 und im raffinierten Produkt 0,05% nicht übersteigen. Stickstoff. Die Bestimmung darf im rohen TNT nicht weniger als 18,00 und im raffinierten Produkt nicht weniger als 18,2 *N* ergeben. Diphenylaminprobe. Ein wässeriger Auszug darf mit Diphenylamin-Schwefelsäure keine tiefblaue Färbung geben, wodurch Salpetersäure, Chlor, Chlorate oder Bromate angezeigt würden. Schmelzpunkt. Er soll bei Rohprodukt 74,5° oder höher, bei Mittel-TNT 79,5–81,5°, bei raffiniertem Sprengstoff 80–81,5° betragen. Stabilitätsprobe. Für Rohprodukt nicht erforderlich. Raffiniertes TNT wird der ABELschen Probe (Erhitzen von 3 *g* im Reagensglas, in das Jodkalium-Stärkepapier eingehängt ist, auf 65° während 15–30′) unterworfen (K. K. STEVENS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **9**, 801 [1917]; F. LANGENSCHEIT, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **14**, 65 [1919]). Über die Bestimmung mit p-Nitrosodimethylanilin s. S. SECAREANU, *B.* **64**, 834.

Verwendung. Die Verwendung als Granatenfüllung und für Sprengstoffzwecke war während des Weltkrieges so gestiegen, daß fast alles verfügbare Toluol auf Trinitrotoluol verarbeitet wurde. Außer TNT und Trotyl sind auch die Namen Tritol, Trinol, Tolit, Trilit in Gebrauch. Über Sprengwirkung, Detonationsgeschwindigkeit, Explosionsdruck vgl. die Angaben Bd. **IV**, 709–792. Verwendung für Zündschnüre s. Bd. **V**, 344; für rauchschwaches Pulver zusammen mit Nitrocellulose: C. CLAESSEN, *D. R. P.* 298 567, 295 181; s. ferner DYNAMIT AKT.-GES. VORM. ALFRED NOBEL & CO., *D. R. P.* 250 122; A. LANGMEIER, *A. P.* 1 367 608. Über das Löschen von Trinitrotoluolbränden s. *Chem. Trade Journ.* **63**, 108 [1918].

Das bei der Krystallisation des Trinitrotoluols aus den Mutterlaugen isolierte flüssige Gemisch isomerer Trinitrotoluole hat Sprengstoffcharakter und kann demgemäß Verwendung finden (*D. R. P.* 264 503; s. auch M. COPISAROW, *Chem. News* **118**, 13 [1918]).

Über die Verwendung des Trinitrotoluols zur Darstellung von 2,4,6-Trinitrobenzoesäure und 1,3,5-Trinitrobenzol s. Bd. **II**, 233, 275.



4-Chlor-2-nitrotoluol. Monokline, stark doppeltbrechende Nadeln. *Schmelzp.* 37°; Kp_{11} 115,5°, Kp_{718} 240°; D^{80} 1,2559. Leicht löslich in Äther und Alkohol, flüchtig mit Wasserdampf. Die Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat liefert 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure. Die Reduktion mit Eisen 4-Chlor-2-aminotoluol.

Darstellung. *a)* 548 Tl. o-Nitrotoluol werden unter Zusatz von 5 Tl. Eisenpulver und 0,5 Tl. Jod bei 50–60° innerhalb 4h chloriert bis zur theoretischen Gewichtszunahme. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und fraktioniert destilliert. Zuerst geht 2,6-Nitrochlortoluol über; aus dem Rückstand wird durch Auskrystallisieren und Zentrifugieren reines 2,4-Nitrochlortoluol gewonnen. Das Eutektikum geht in die Fabrikation zurück. Es werden rund 65% 2,6- und 35% 2,4-Nitrochlortoluol erhalten (H. E. FIERZ und L. GINDRAUX, *Helv. chim. Acta* **12**, 921).

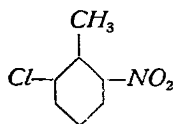
Die Trennung der beiden Isomeren kann auch nach dem *D. R. P.* 434 402 der *I. G.* dadurch erfolgen, daß man das Chlorierungsgemisch mit 20%igem Oleum bei 80° behandelt; 6-Chlor-2-nitrotoluol wird zu 70% in die 4-Sulfosäure verwandelt; das 4-Chlor-2-nitrotoluol bleibt unverändert und kann quantitativ abgetrennt werden (vgl. auch JANSON, *D. R. P.* 107 505; P. COHN, *Monatsh. Chem.* **22**, 474, deren Angaben nach *Fierz*, Farbenchemie III, nicht ganz richtig sind).

b) Man nitriert p-Chlortoluol mit Mischsäure bei 0–10° und erhält durch fraktionierte Destillation 60% 2,4-Nitrochlortoluol neben 40% des 3,4-Isomeren

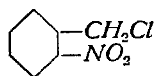
(H. GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 2440; H. HODGSON, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 2195; FIERZ und GINDRAUX s. o.).

Verwendung für 4-Chlor-2-aminotoluol = Echtrot KB-Base.

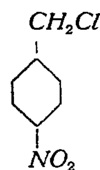
6-Chlor-2-nitrotoluol. Stark doppeltbrechende Nadeln. *Schmelzp.* 37°, Kp_{11} 114,6°; *Kp* 238°, wasserdampfflüchtig. Die Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat liefert 6-Chlor-2-nitrobenzoesäure (V. MEYER, *B.* **28**, 183), die Reduktion mit Eisen gibt 6-Chlor-2-aminotoluol, die Sulfurierung 6-Chlor-2-nitrotoluol-4-sulfosäure (*I. G., D. R. P.* 434402). Darstellung s. 4-Chlor-2-nitrotoluol (vgl. F. ULLMANN, *A.* **350**, 110). Verwendung für 6-Chlor-2-aminotoluol = Echtscharlach TR-Base, 2,6-Nitrochlorbenzaldehyd, Brillantindigo 4 G.



o-Nitrobenzylchlorid. Kalkspatähnliche Krystalle aus Petroläther. *Schmelzp.* 48—49°; leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Äther und Alkohol. Gibt bei der Oxydation o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoesäure, beim Erwärmen mit Alkalicarbonatlösung o-Nitrobenzylalkohol, beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung o-Nitrobenzylacetat, mit Anilin o-Nitrobenzylanilin und Bis-o-nitrobenzylanilin. Die Verbindung erzeugt heftiges Brennen auf der Haut. Man erhält sie neben p- und etwas m-Nitrobenzylchlorid bei Behandlung von Benzylchlorid mit *konz.* Salpetersäure bei 20—30°. Es bilden sich 40,9% o-, 54,9% p- und 4,2% m-Verbindung (A. F. HOLLEMAN, J. VERMEULEN und J. DE MOOY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **33**, 1 [1913]). o-Nitrobenzylchlorid läßt sich ferner durch Chlorieren von o-Nitrotoluol bei Gegenwart von ½ Tl. Schwefel bei 120—130° (C. HAEUSSERMANN und C. BECK, *B.* **25**, 2445 [1892]) darstellen. Verwendung für o-Nitrobenzylalkohol und -aldehyd (Bd. **II**, 210), o-Nitrobenzylanilin, o-Nitrobenzylacetat und für Orexin (Bd. **VIII**, 261). Das Gemisch von o- und p-Verbindung dient zur Darstellung von Tanninorange R.



p-Nitrobenzylchlorid. Blättrige Krystalle aus Alkohol vom *Schmelzp.* 71° (72,4°). Die Umsetzungen sind denen der o-Verbindung ganz analog. Oxydationsmittel geben p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoesäure, Kochen mit Wasser und Kreide p-Nitrobenzylalkohol, Erhitzen mit Kaliumacetatlösung p-Nitrobenzylacetat, mit Anilin p-Nitrobenzylanilin. Die Reduktion mit Zink und Salzsäure liefert p-Toluidin, die mit alkalischer Zinnchlorürlösung p,p'-Dinitrodibenzyl. Alkoholisches Kali erzeugt p,p'-Dinitrostilben. Zur Darstellung läßt man zu 120 Tl. Benzylchlorid bei —5 bis —10° ein Gemisch von 90 Tl. rauchender Salpetersäure und 180 Tl. *konz.* Schwefelsäure fließen (F. J. ALWAY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **24**, 1062 [1907]). Es entsteht bei dieser niedrigen Temperatur fast ausschließlich die p-Verbindung. Man erhält p-Nitrobenzylchlorid ferner durch Chlorieren von p-Nitrotoluol bei 185—190°, am besten unter Zusatz von etwas Jod (C. WACHENDORF, *A.* **185**, 271 [1877]). Verwendung für p-Nitrobenzaldehyd (Bd. **II**, 211), p-Nitrobenzylalkohol, p-Nitrobenzylanilin und Tanninorange R.



Aminotoluole.

o-, m- und p-Toluidin haben große technische Bedeutung. Alle 3 Basen werden durch Reduktion der 3 Nitrotoluole gewonnen und kommen jetzt in nahezu chemisch reinem Zustande in den Handel. Für die Darstellung von Fuchsin (Bd. **V**, 436) benötigt man ein Gemisch von rund 33% Anilin, 23% p-Toluidin und 44% o-Toluidin, das sog. Rotöl. Das Gemisch von o- und p-Toluidin wurde früher durch Reduktion von rohem Nitrotoluol dargestellt (C. HAEUSSERMANN, *Dinglers polytechn. Journ.* **266**, 465) und dann mit einer entsprechenden Menge Anilin versetzt. Jetzt wird das Rotöl wohl ausschließlich aus den reinen Basen zusammengemischt. Die analytischen Untersuchungsmethoden von Gemischen der beiden Toluidine sowie von Rotöl haben deshalb z. Z. nicht mehr die Wichtigkeit wie früher.

In einem Gemisch von o- und p-Toluidin kann man durch Ermittlung des *spez. Gew.* mit Hilfe von Tabellen den Gehalt an beiden Basen ermitteln (P. SCHOOP, *Chem.-Ztg.* **9**, 1785 [1885]; G. LUNGE, *Chemische Ind.* 8, 74 [1885]; *Ztschr. analyt. Chem.* **24**, 459 [1885]).

Wir setzen eine verkürzte Tabelle hierher:

D_{15}^{15}	Gehalt an o-Toluidin	D_{15}^{15}	Gehalt an o-Toluidin	D_{20}^{20}	Gehalt an o-Toluidin
1,0037	100%	1,0001	70%	0,9939	50%
1,0026	90%	0,9988	60%	0,9932	40%
1,0013	80%	0,9974	50%	0,9926	30%

Das *spez. Gew.* muß genau bestimmt werden, da es mit abnehmendem o-Toluidingehalt nur langsam sinkt. Die Basen müssen ferner wasserfrei sein und weder Anilin noch Xylidine enthalten (*Kp* 195–198°). Es wird eine Annäherung von höchstens 2% erreicht, was meist genügt.

Ein zweites Verfahren ist die sog. E.-P.-Methode von F. F. RAABE (*Chem.-Ztg.* **15**, 179 [1891]). Man verschmilzt das Toluidingemisch mit der 1-, 2- und 3fachen Menge p-Toluidin und bestimmt in dem neuen Produkt den Erstarrungspunkt mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer. Durch Vergleichung mit den Erstarrungspunkten von Gemischen bekannter Zusammensetzung erkennt man den Gehalt an beiden Basen.

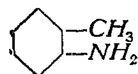
Genauer ist die chemische Untersuchung, die sich auf die Unlöslichkeit des p-Toluidinoxalats in wasserfreiem Äther gründet (ROSENSTIEHL, *Ann. chim.* [4] **26**, 189 [1872]; *Lunge-Berl* 4, 619). Man löst 3 *g* krystallisierte Oxalsäure in 1 *l* völlig wasserfreiem Äther und ermittelt den Wirkungswert der Lösung, indem man 0,2–0,4 *g* reines p-Toluidin in 50–100 *cm*³ Äther löst und so lange Oxalsäurelösung zugibt, als noch ein Niederschlag entsteht. Genau so untersucht man die Prüfungssubstanz und berechnet aus der verbrauchten Menge Oxalsäurelösung den Gehalt an p-Base. Modifikationen des Verfahrens rühren von P. LORENZ (*A.* **172**, 190 [1874]) und F. F. RAABE (*Chem.-Ztg.* **15**, 116, 179 [1891]) her. C. HAEUSSERMANN (*Chemische Ind.* **10**, 55 [1887]) gibt eine ähnliche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen p- in o-Toluidin. Vgl. die Trennung über die Chlorhydrate (*I. G.*, *E. P.* 328 210).

Ein Verfahren von P. SCHOOP (*Chem.-Ztg.* **9**, 1785 [1885]) gründet sich auf die Unlöslichkeit des Acet-p-toluids in verdünnter Essigsäure. Es ist nach C. HAEUSSERMANN (*Chem.-Ztg.* **11**, 1223 [1887]) und anderen (J. W. WEILER & Co., *Chem.-Ztg.* **11**, 1429 [1887]; T. MINIATI, H. BOOTH und G. B. COHEN, *Chemische Ind.* **10**, 306 [1887]) ungenau und unzuverlässig, nach F. F. RAABE (*Chem.-Ztg.* **15**, 116, 179 [1891]) aber nach gewissen Abänderungen für Öle mit mindestens 30% p-Base brauchbar.

Zur Bestimmung der beiden Basen neben Anilin empfiehlt H. REINHARDT (*Chem.-Ztg.* **17**, 413 [1893]; *Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 90 [1894]) eine maßanalytische Methode, beruhend darauf, daß Anilin mit nascierendem Brom 3 *Mol.-Gew.* Brom verbraucht, die beiden Toluidine aber nur 2 *Mol.-Gew.* und daß unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der 3 Basen durch Oxalsäurelösung erst p-Toluidin und dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt. In den aus den Oxalaten abgeschiedenen Basen wird das Verhältnis von Anilin zu p-Toluidin durch Titrieren mit der Bromierungslauge bestimmt. Das Verfahren ist zuverlässig (P. DOBRINER und W. SCHRANZ, *Ztschr. analyt. Chem.* **34**, 734 [1895]), aber kompliziert. Abänderungen rühren von A. LIEBMANN und A. STUDER (*Journ. Soc. chem. Ind.* **18**, 110 [1899]) und W. SCHAPOSCHNIKOFF und B. SACHNOWSKY (*Ztschr. Farbenind.* **2**, 7 [1903]) her. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden (s. *Lunge-Berl*, Bd. 4, 8. Aufl.).

Über die Diazotierungsgeschwindigkeit der Toluidine s. E. TASSILLY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 335, 498 [1914]; BOESEKEN, W. F. BRANDMA und und H. A. J. SCHONTISSEN, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, III, 617.

Über die gewerbliche Vergiftung durch Toluidine s. Bd. V, 734.



o-Toluidin, 2-Aminotoluol ist eine farblose Flüssigkeit, in 2 Formen existierend, deren eine bei –21°, deren andere bei –15,5° schmilzt (E. KNOEVENAGEL, *B.* **40**, 517 [1907]; v. OSTROMISSLENSKY, *Ztschr. physikal. Chem.* 57, 347 [1907]). Kp_{760} 198,12°; D_4^{20} 0,9986; D_{15}^{15} 1,0031. Bräunt sich an der Luft und ist in Wasser spurenweise löslich. Mit 1 *kg* Wasserdampf von 100° destillieren 34 *g* Toluidin. Durch Nitrierung des Acetylderivates und Verseifung entsteht 2-Amino-5-nitrotoluol neben dem 2,3-Derivat (s. S. 38). o-Toluidin kuppelt nicht mit Diazoverbindungen, schlecht nur über die ω-Sulfosäure.

o-Toluidin ist durch eine Anzahl Farbreaktionen ausgezeichnet. Löst man es in Schwefelsäure der Konzentration $H_2SO_4 + H_2O$ und gibt Chromtrioxyd, gelöst in Säure gleicher Konzentration, hinzu, so entsteht eine blaue Färbung, die durch Wasserzusatz rotviolett wird. Gibt man zu gleichem Volumen Wasser und Äther etwas o-Toluidin und einige Tropfen Chlorkalklösung, so färbt sich die wässerige Schicht gelb bis braun; die abgehobene Ätherschicht wird mit etwas Schwefelsäure rotviolett. Eine schwachsaure o-Toluidinlösung gibt, mit etwas p-Toluylendiaminsalz und Eisenchlorid versetzt, eine grüne Färbung, die in einer Verdünnung von 1 : 10 000 noch ziemlich intensiv, bei 1 : 100 000 noch eben sichtbar ist (R. NIETZKI, *B.* **10**, 1157 [1874]). Mit Bichromatmischung liefert o-Toluidin einen dem Anilinschwarz ähnlichen Farbstoff neben Toluchinon (R. NIETZKI, *B.* **11**, 1097 [1878]; S. KIRPITSCHNIKOW, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 38).

Salze: Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl + H_2O$. Dicke, durchsichtige Krystalle oder Schuppen. *Schmelzpunkt* 214,5–215°; Kp_{760} 242,2°. Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und absolutem Äther. 100 Tl. Wasser von 15° lösen 37,4 Tl.; 86%iger Alkohol löst die gleiche Menge Salz.

Nitrat, $C_7H_9N \cdot HNO_3$. Rhombische Tafeln oder Blättchen. 100 Tl. Wasser lösen bei 19,2° 10,01 Tl., 89%iger Alkohol bei 16,5° 23,5 Tl.

Sulfat, $(C_7H_9N)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther. 100 Tl. Wasser lösen bei 22° 7,8 Tl., 100 Tl. 89%iger Alkohol bei 21,5° 1,6 Tl.

Oxalat, $(C_7H_9N)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Rhombische Blättchen. *Schmelzp.* 167°. 100 Tl. Wasser lösen bei 21° 2,38 Tl., 100 Tl. 84%iger Alkohol 2,68 Tl., 100 Tl. käuflicher Äther 0,65 Tl., 100 Tl. wasserfreier Äther 0,4 Tl.

Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Krystalle. *Schmelzp.* 212–215° (Zersetzung).

Acet-o-toluid schmilzt bei 110° und siedet bei 296°. 1 *l* Wasser löst bei 15° 10 *g*. Dient zur Herstellung von Acetylanthranilsäure.

Benzoyl-o-toluid bildet rhombische Krystalle vom *Schmelzp.* 145–146°; D^{15} 1,205.

p-Toluolsulfo-o-toluid, *Schmelzp.* 108° (*Agfa, D. R. P.* 157 859).

Darstellung. Sie erfolgt ganz analog der des Anilins und in dem gleichen Apparat (Bd. I, 465). Man leitet in ein Gemisch von 500 *kg* o-Nitrotoluol und 80 *l* Wasser Dampf ein, gibt 16–20 *kg* Salzsäure von 21° *Bé* zu, stellt dann den Dampf ab und trägt im Laufe von 7–8^h allmählich 500 *kg* Eisenspäne ein. Dann erhitzt man noch einige Zeit, kalkt, treibt die Base mit Dampf über und rektifiziert sie. Der Eisenoxyduloxydschlamm wird an die Eisenhütten verkauft.

In neuerer Zeit gewinnt die katalytische Reduktionsmethode auch für o-Nitrotoluol an Bedeutung. Sie erfolgt wie bei Anilin (Bd. I, 468) und α-Naphthylamin (Bd. VII, 804) beschrieben. Es ist zu bemerken, daß o-Nitrotoluol leichter katalytisch reduziert wird als Nitrobenzol (vgl. C. O. Henke, *Journ. physical. Chem.* 27, 52; *BASF, D. R. P.* 263 396).

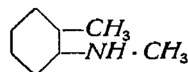
Verwendung. o-Toluidin ist Ausgangsmaterial für eine große Zahl von Zwischenprodukten und Farbstoffen. Es dient zur Darstellung von Alkylderivaten (s. u.), von Aminoazotoluol (Bd. II, 49) = Echtgranat G-Base (Bd. IV, 99) = Fettorange 4 G (Bd. V, 257), 3-Oxy-2'-methyldiphenylamin, Aminophenyltolylaminsulfosäure, Di-o-tolyl-m-phenylendiamin, sym. Di-o-tolylthioharnstoff (Bd. VI, 120), 5-Nitro-2-aminotoluol (S. 38), o-Toluidinsulfosäuren (S. 46), o-Kresol (Bd. VI, 810), 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan (durch Kondensation mit Formaldehyd und Salzsäure, *M. L. B., D. R. P.* 55565), 2,3'-Oxynaphthoesäure-o-toluid = Naphthol ASD, 2-Methylindol (Bd. VI, 258).

Von Farbstoffen seien genannt: Brillantorange ON (Bd. II, 664), Echtsäurefuchsin B, Fuchsin (Bd. V, 436), Neufuchsin (Bd. VIII, 104), Echtsäureviolett A 2 R (Bd. IV, 103), Betaminblau 8 B (Bd. II, 302), Safranin (Bd. VIII, 858), Clematin, Methylenheliotrop O (Bd. VII, 553), Indanthrenbrillantrosa R (Bd. VI, 252, 228), Indigo GT (Bd. VI, 249), Immedialindone (Bd. VI, 222), Schwefelgelb G (Bd. IX, 263).

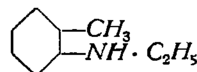
Die Kondensationsprodukte von o-Toluidin mit Formaldehyd (*I. G., D. R. P.* 452 009, 453 276, 472 824), mit Schwefel (*Ciba, D. R. P.* 401 168) finden als Harze Verwendung, diejenigen mit Furfurol sind vorgeschlagen als Kautschukregeneratoren (*A. P.* 1 532 213).

o-Toluidin eignet sich gut mit Jodstärke zusammen als Reagenz für freies Chlor (W. Tiedemann, *Chem. Ztrlbl.* 1926, II, 90). Anwendung des o-Toluidins zur colorimetrischen Bestimmung von Gold s. W. B. Pollard, *Chem. News.* 118, 162 [1919].

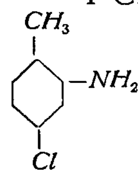
Methyl-o-toluidin. Farblose Flüssigkeit. *Kp* 207–208°. D^{15} 0,973. Die Acetylverbindung schmilzt bei 55–56° und siedet bei 250–251°, die Benzoylverbindung schmilzt bei 65–66°. Die Verbindung kann durch Erhitzen mit Nickel auf 300–330° in Indol übergeführt werden (O. Carrasco und M. Padoa, *Gazz. Chim. Ital.* 36, II, 515 [1906]; P. Sabatier und G. Gaudion, *Compt. rend. Acad. Sciences* 165, 310 [1917]; Bd. VI, 257). Zur Darstellung erhitzt man 75 Tl. o-Toluidin mit 40 Tl. Methylalkohol und 8 Tl. Schwefelsäure (Bd. I, 473) auf 200–220°. Verwendung zur Fabrikation von Auramin G (Bd. I, 806), Firnblau (Brillantfirnblau, Bd. II, 662) und Brillantrhodulinrot B, BD (Bd. II, 665).



Äthyl-o-toluidin. Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{737} 214–216°; $D^{15,5}$ 0,9534. Das Acetylderivat siedet bei 254–256°, das Benzoylderivat schmilzt bei 71–72°. Darstellung durch Äthylierung von o-Toluidin wie Äthylanilin aus Anilin. Von unverändertem Ausgangsmaterial kann man die äthylierte Base durch mehrmalige Behandlung mit kleinen Mengen *konz.* Schwefelsäure befreien, welche zunächst nur das



o-Toluidin bindet (T. W. PRICE, *Journ. Soc. chem. Ind.* 37 T, 82 [1918]). Verwendung für Brillantrhodulinrot B, Cyanol FF (Bd. III, 468) und Setocyanin O, Xylencyanol FF.



4-Chlor-2-aminotoluol, 4-Chlor-2-toluidin, Echtrot KB-Base. Farblose Krystalle, *Schmelzp.* 21—22°; Kp_{722} 237°. Chlorhydrat, Nadeln, leicht löslich in Wasser. Acetylverbindung, Nadeln, *Schmelzp.* 131—132°; Benzoylverbindung *Schmelzp.* 143°. Darstellung durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitrotoluol (S. 34) mit Eisen. Verwendung als Echtrot KB-Base oder als Echtrot KB-Salz (stabilisierter Diazokörper für Naphthol-AS-Farben).

CH_3 — NH_2 — Cl

5-Chlor-2-aminotoluol, 5-Chlor-2-toluidin, Echtrot TR-Base. Blättchen aus Alkohol, *Schmelzp.* 29—30°; Kp_{730} 236—238°. Nitrat, Blättchen, *Schmelzp.* 183°. Acetylderivat *Schmelzp.* 140°, Benzoylderivat *Schmelzp.* 169°.

Darstellung. Man chloriert Acet-o-toluid in Eisessig mit Chlor (A. LELLMANN, *A.* 231, 317) oder mit Chlorkalk und Salzsäure (F. REVERDIN, *B.* 33, 2499; CLAUS, *A.* 274, 286). Chlorierung mit Sulfurylchlorid vgl. A. WYNNE, *Journ. chem. Soc. London* 61, 1046.

Verwendung als Echtrot TR-Base (Echtrot TR-Salz) für Naphthol-AS-Farbstoffe, ferner für 2,3-Oxynaphthoesäure-4-chlor-2-toluid = Naphthol ASTR (*Schmelzp.* 243°) und für Indanthrenrotviolett RH.

CH_3 — Cl — NH_2

6-Chlor-2-aminotoluol, 6-Chlor-2-toluidin, Echtscharlach TR-Base. Farbloses Öl. *Schmelzp.* 5,5°; Kp_{760} 245°. Wasserdampfflüchtig. Chlorhydrat, Blättchen aus Wasser, *Schmelzp.* 250—252°, leicht löslich. Acetylverbindung *Schmelzp.* 156°; Benzoylverbindung *Schmelzp.* 173°; Toluolsulfoderivat, Prismen, *Schmelzp.* 119°. Bei der Sulfurierung entsteht die 3-Sulfosäure, beim Backen des Sulfats die 5-Sulfosäure (*I. G., D. R. P.* 498 049).

Darstellung durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitrotoluol (S. 35) mit Eisen. Die Verbindung ist im Handel als Echtscharlach TR-Base, Echtscharlach TR-Salz für Naphthol AS-Farben. Die durch Sulfurierung dargestellte 3-Sulfosäure findet beschränkte Verwendung für Azofarbstoffe.

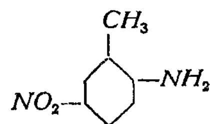
CH_3 — NH_2 — NO_2

4-Nitro-2-aminotoluol, 4-Nitro-2-toluidin, Echtscharlach G-Base, bildet gelbe Prismen, *Schmelzp.* 107°; D^{15} 1,365; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Chlorhydrat, Nadeln, *Schmelzp.* 230° unter Zersetzung. Acetylverbindung, gelbweiße Nadeln, *Schmelzp.* 150—151°.

Darstellung. *a)* 30 Tl. o-Toluidin, gelöst in 300 Tl. *konz.* Schwefelsäure, werden bei 0° mit 28 Tl. Mischsäure von 63% HNO_3 innerhalb 2h nitriert. Man gibt auf 600 Tl. Eis, filtriert das ausgeschiedene Sulfat, verrührt dieses mit Wasser und zersetzt es mit Alkali. Die freie Base wird direkt verwendet oder durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt (F. ULLMANN, *B.* 35, 337; COHEN, *Journ. chem. Soc. London* 81, 1333).

b) Durch partielle Reduktion von 2,4-Dinitrotoluol mit Natriumsulfid (R. ANSCHÜTZ, *B.* 19, 2161).

Verwendung. 4-Nitro-2-toluidin ist im Handel als Echtscharlach G-Base (Echtscharlach G-Salz), für Naphthol AS-Farben. Es dient ferner zur Darstellung von Azoxy-3,3′-diaminotoluol und für 4-Amino-2-benzylaminotoluol (Brillantphosphine, Bd. II, 664).

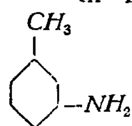


5-Nitro-2-aminotoluol, 5-Nitro-2 toluidin, Echtrot RL-Base. Gelbe, monokline Nadeln, *Schmelzp.* 129—130°; D^{15} 1,366. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Chlorhydrat *Schmelzp.* 199 bis 200°. Das Acetylderivat, Nadeln, schmilzt bei 199—197°, das p-Toluolsulfoderivat, Nadeln, bei 175°.

Darstellung. *a)* Die Verbindung entsteht neben 3-Nitro-2-aminotoluol bei der Nitrierung von Acet-o-toluid mit rauchender Salpetersäure bei 0° und Verseifung. Die Trennung erfolgt durch Wasserdampfdestillation, wobei nur das 3,2-Derivat flüchtig ist (E. LELLMANN, E. WÜRTHNER, *A.* 228, 240; F. REVERDIN, *B.* 33, 2498, 35, 1440).

b) 26 Tl. Toluolsulfo-o-toluid werden mit 200 Tl. Wasser und 42 Tl. Salpetersäure, 22,5° *Bé*, langsam erwärmt und 8h zum Sieden erhitzt. Man filtriert, wäscht, trocknet und verseift durch Eintragen in 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 30—40° (*Agfa, D. R. P.* 157 859, 163 516).

Verwendung als Echtrot RL-Base (Echtrot RL-Salz, stabilisierter Diazokörper) für Naphthol AS-Farbstoffe, ferner als Diazokomponente für Pigmentorange R.



m-Toluidin. Farblose Flüssigkeit, *Kp* 203°; D^{15}_{15} 0,9961, mit Wasserdampf flüchtig, bräunt sich an der Luft. m-Toluidin kuppelt mit energisch reagierenden Diazoverbindungen. Beim Sulfurieren bildet sich die 5-Amino-toluol-2-sulfosäure (LORENZ, *A.* **172**, 185), beim Nitrieren 6-Nitro-3-amino-toluol neben dem 4- und 2-Nitroderivat (E. NÖLTING, *B.* **24**, 564). Die Lösung des Sulfats färbt sich auf Zusatz von Chromsäure-Schwefelsäure gelbbraun, mit Ferrichlorid braun.

Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$, Blättchen aus Wasser, *Schmelzp.* 228°; Kp_{760} 249,8°. Löslichkeit in Wasser 1:1,04/12°, in Alkohol, 94%, 1:1,6/9°. Dissoziiert in wässeriger Lösung.

Nitrat, $C_7H_9N \cdot HNO_3$, Tafeln, Löslichkeit in Wasser, 1:6,09/15,5°, in Alkohol 94%, 1:2,17/15°.

Sulfat, $(C_7H_9N)_2 \cdot H_2SO_4$, Nadeln, Löslichkeit in Wasser, 1:1,6/14°, in Alkohol 94%, 1:244/15°.

Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$, monokline Krystalle aus Alkohol, Zersetzung bei 180°, schwer löslich in Benzol.

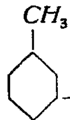
Acet-m-toluid krystallisiert in monoklinen Nadeln, *Schmelzp.* 65,5°; *Kp* 303°; Kp_{14} 182°; D^{15} 141.

Benzoyl-m-toluid. Monokline Krystalle, *Schmelzp.* 125°; D^{15} 1,170.

p-Toluolsulfo-m-toluid, *Schmelzp.* 114°.

Darstellung. Durch Reduktion von m-Nitrotoluol mit Eisen nach BECHAMP oder katalytisch (s. o-Toluidin, *I. G., D. R. P.* 449405).

Verwendung vor allem zur Gewinnung von Alkylderivaten (s. u.), ferner als Kupplungskomponente für Mono- und Polyazofarbstoffe, z. B. Anthosin 3 B, Benzolichtgelb 4 R, Janusrot B (Bd. **VI**, 276), Janusbraun B (Bd. **VI**, 276), Janusschwarz G, Benzolichtviolettmarken u. a. m.



Äthyl-m-toluidin. Farblose Flüssigkeit, *Kp* 221—222°, Kp_{12} 99°; D^{15}_{15} 0,9264, p-Toluolsulfoderivat, *Schmelzp.* 61°.

Die Darstellung erfolgt durch Alkylierung mit Äthylalkohol und Salzsäure im emaillierten Autoklaven, wie bei Äthylanilin (Bd. **I**, 475) beschrieben (vgl. C. FINZI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2491; A. WEINBERG, *B.* **25**, 1613), ebenso die Trennung vom gleichzeitig gebildeten Diäthyl-m-toluidin. Die Zusammensetzung des Mono-Dialkylgemisches ermittelt man aus den Dichten oder mittels der Wärmetönung bei der Acetylierung.

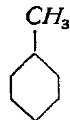
Verwendung für Äthylbenzyl-m-toluidin.



Dimethyl-m-toluidin. Farblose Flüssigkeit, *Kp* 205—206°, Kp_{13} 91°; D^{15}_{15} 0,9220. Mit salpetriger Säure entsteht das p-Nitrosoderivat, *Schmelzp.* 92°.

Darstellung aus m-Toluidin, Schwefelsäure (bzw. Salzsäure) und Methylalkohol (s. Dimethylanilin, Bd. **I**, 473, vgl. FIERZ, *Farbenchemie* **III**, 101; VAN ROMBURGH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 3, 414; E. NÖLTING, *B.* **11**, 2280; KNOLL, *D. R. P.* 250236; A. J. HILL, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, I, 18). Trennung ev. vorhandener primärer und sekundärer Base mit p-Toluolsulfochlorid (F. EBEL, *B.* **60**, 2079), Analyse mittels der Dichten.

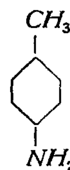
Verwendung für Säurereinblau R.



Äthylbenzyl-m-toluidin. Gelbliche Flüssigkeit, *Schmelzp.* 26°; Kp_{13} 170°; D_{20} 1,0156.

Darstellung aus Äthyl-m-toluidin durch Benzylieren in Gegenwart von Sodalösung oder aus einem Gemisch gleicher Teile Mono- und Diäthylanilin mit Benzylchlorid, nachträglichem Neutralisieren und Trennen mit Wasserdampf wie bei Äthylbenzylanilin (Bd. **I**, 475; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 588).

Verwendung für Äthylbenzyl-m-toluidinsulfosäure.



p-Toluidin, 4-Aminotoluol krystallisiert aus wässerigem Alkohol in Blättchen vom *Schmelzp.* 42,8°. Kp_{760} 200,4°; Kp_{10} 82,2°; *D* 1,058; $D^{59,1}_{4}$ 0,9538. 1 *l* Wasser löst bei 20,8° 7,39 *g*, bei 31,7° 11,42 *g*. Dichten der wässerigen Lösungen s. C. L. SPEYERS, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 1239. Die wässerige Lösung reagiert neutral. p-Toluidin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Mit 1 *kg* Wasserdampf von 100° gehen 33 *g* Base über. Diese hat die Eigentümlichkeit, mit 1 *Mol.-Gew.* Wasser ein bei etwa 41,5° schmelzendes Hydrat zu bilden, das früher zur Trennung der Base von den Isomeren benutzt wurde (R. J. FRISWELL, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 2092). Es verwittert an der Luft, entsteht aber andererseits auch aus wasserfreier Substanz durch Wasseraufnahme an feuchter Luft.

Die Farbreaktionen des p-Toluidins weichen von denen der o-Verbindung erheblich ab. Die Lösung in Schwefelsäure von der Konzentration $H_2SO_4 + H_2O$ wird durch Chromtrioxyd nur gelblich gefärbt. Die beim o-Toluidin beschriebene Chlorkalkreaktion versagt in der p-Reihe. Eine heiße, schwach salzsaure Lösung von p-Toluidin wird mit Eisenchlorid erst hellgelb, nach einigen Stunden weinrot und bei sofortigem Abkühlen bordeauxrot. Gibt man zu einer Lösung von p-Toluidin in $H_2SO_4 + H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die schnell in Violett, Rot und schließlich Braun übergeht.

Salze. Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$. Blättchen oder Nadeln vom *Schmelzp.* 243°; *Kp*$_{760}$ 257,5°. 100 Tl. Wasser lösen bei 11° 22,9 Tl., 100 Tl. 89%iger Alkohol bei 17° etwa 25 Tl. Unlöslich in reinem Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Sublimierbar.

Nitrat, $C_7H_9N \cdot HNO_3$. Schuppen oder rhombische Tafeln. 100 Tl. Wasser lösen bei 23,5° 17,7 Tl., 100 Tl. 89%iger Alhohol bei 20° etwa 42 Tl.

Sulfat, $(C_7H_9N)_2 \cdot H_2SO_4$. Schuppen. 100 Tl. Wasser lösen bei 22° 5,06 Tl. 100 Tl. 84%iger Alkohol bei 23° 1,3 Tl. Unlöslich in absolutem Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Oxalat, $C_7H_9N \cdot C_2H_2O_4$. Nadeln. 100 Tl. Wasser lösen bei 14° 0,87 Tl., 100 Tl. 84%iger Alkohol bei 22° 0,483 Tl. 1 Tl. löst sich in 6610 Tl. alkoholfreiem Äther. Ein neutrales Oxalat ist nicht bekannt.

Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen aus Alkohol. *Schmelzp.* 169° (178°). 1 Tl. löst sich bei 18,5° in 185 Tl. Wasser und bei 18° in 4,29 Tl. 95%igem Alkohol.

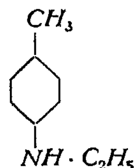
Acet-p-toluid krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom *Schmelzp.* 153°; *Kp* 306°; D^{15} 1,212. 1 *l* Wasser löst bei 15° 0,7 *g*. Sublimierbar.

Benzoyl-p-toluid. Nadeln. *Schmelzp.* 158°; *Kp* 232°; D_{15} 1,202. Leicht löslich in Alkohol.

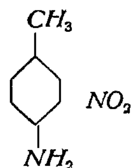
p-Toluolsulfo-p-toluid, farblose Prismen, *Schmelzp.* 118°, leicht löslich in Alkohol (F. Ullmann, *B.* 43, 2698; *Agfa*, *D. R. P.* 164 130).

Darstellung. Sie erfolgt durch Reduktion von p-Nitrotoluol mit Eisen oder katalytisch; s. o-Toluidin.

Verwendung. Wichtig für viele Zwischenprodukte und Farbstoffe. Man braucht die Base zur Fabrikation von Äthyl-p-toluidin (s. u.), p-Aminobenzoesäure (Bd. **II**, 234), m-Nitro-p-toluidin (s. u.), 3-Oxy-4'-methyldiphenylamin, Dehydrothio-p-toluidin und dessen Sulfosäure (Bd. **III**, 554), Primulinbase (Bd. **VIII**, 507), sym. Di-p-tolylthioharnstoff (Bd. **VI**, 121), p-Tolyl-α- und β-naphthylamin (Bd. **VII**, 806, 808), 1-Tolylaminonaphthalin-8-sulfosäure (Bd. **VII**, 825), Di-p-tolyl-m-phenylendiamin (Bd. **II**, 16), p-Tolylhydrazin (Bd. **VI**, 208), p-Kresol (Bd. **VI**, 811), m-Nitro-p-kresol, o-Aminoazotoluol (Bd. **II**, 11), 5-Methylisatin (*I. G.*, *D. R. P.* 514 595). Von Farbstoffen seien genannt: Alizarinreinblau B (Bd. **I**, 211), Alizarinastrol B (Bd. **I**, 206), Alizarinirisol R (Bd. **I**, 210), Alizarincyanol B (Bd. **I**, 208), Alizarinrubinol R (Bd. **I**, 211), Alizaringeranol B (Bd. **I**, 209), Alizarincyaningrün E, G (Bd. **I**, 208), Alizarinviridin FF (Bd. **I**, 212), Anthrachinonviolett (Bd. **I**, 515), Fuchsin (Bd. **V**, 436), Neufuchsin (Bd. **VIII**, 104), Säureviolett 6 BN (Bd. **IX**, 106), Violamin B, Primulin, Polychromin (Bd. **VIII**, 507), Rhodulingelb 6 G (Bd. **VIII**, 729), Phosphin (Bd. **I**, 168), Thionalgrün GG (Bd. **IX**, 818), Immedialgelb G (Bd. **IX**, 261) u. a. m.



Äthyl-p-toluidin ist eine Flüssigkeit vom *Kp* 217°, D^{15}_{15} 0,9391°. Darstellung durch Äthylierung von p-Toluidin. Die Trennung von p-Toluidin durch Oxalester (J. Thomas, *Journ. chem. Soc. London* **111**, 562 [1917]) hat nur wissenschaftliches Interesse. Verwendung für Indulinscharlach (Bd. **II**, 13; **VI**, 259).



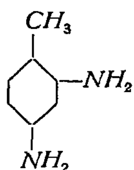
3-Nitro-4-aminotoluol, m-Nitro-p-toluidin, Echtrot-G-Base, bildet gelbe monokline Nadeln aus Alkohol oder ziegelrote Blättchen aus wässerigem Alkohol vom *Schmelzp.* 116—117°, D^{17} 1,312. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Mit Wasserdampf flüchtig. Chlorhydrat, hellgelbe Nadeln, *Schmelzp.* 170—171°, hydrolysiert mit Wasser. Acetylderivat, schwach gelbe Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 93,3°; farblose Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 91,6° (L. Gattermann, *B.* 18, 1483; A. Schaum, *A.* **300**, 224). p-Toluolsulfoderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 101°.

Darstellung. *a)* 26,1 Tl. p-Toluolsulfo-p-toluid werden mit 60 Tl. Wasser und 42 Tl. Salpetersäure (1,18) 3^h bei 80° nitriert. Man läßt erkalten, filtriert, trocknet und verseift durch Eintragen in 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 30°, gießt in Wasser, filtriert und erhält so die reine Base (F. Ullmann, *B.* 43, 2689; *Agfa*, *D. R. P.* 164 130).

b) Man nitriert Acet-p-toluid, gelöst in *konz.* Schwefelsäure, mit Mischsäure, gießt in Wasser, filtriert und verseift mit *konz.* Salzsäure oder Natronlauge (E. Nölting, *B.* **17**, 264; L. Gattermann, *B.* 18, 1483; Noyes, *Journ. Amer. chem. Soc.* **10**, 475).

Verwendung. Die Base ist als m-Nitro-p-toluidin, Helioechtrotbase HR im Handel für Entwicklungsfarbstoffe, ferner als Echtrot G oder GL-Base (Echtrot G-Salz = stabilisierter Diazokörper) für Naphthol AS-Farben. Sie dient ferner für Helio-

echtrot RL, RLB (Bd. VI, 133), Permanentrot F 4 R (Bd. VIII, 324), Hansagelb G, GA (Bd. VI, 104).



m-Toluylendiamin, 2,4-Diaminotoluol. Rhombische Prismen oder Nadeln (aus Wasser). *Schmelzp.* 99°; *Kp* 283—285°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich am Licht schnell dunkel. Die Verbindung ist das höhere Homologe des m-Phenylendiamins und zeigt deshalb dessen charakteristische Farbreaktionen, insbesondere die Bildung bismarckbrauner Farbstoffe bei Einwirkung salpetriger Säure (Bd. VIII, 353; vgl. V. H. VELEY, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 1197), während in stark saurer Lösung normale Diazotierung erfolgen kann (Bd. III, 662). Mit Diazoverbindungen kuppelt es sehr leicht in 5-Stellung. Mit Kaliumrhodanat setzt sich das Dichlorhydrat leicht zu m-Toluylen-bis-thioharnstoff um (Bd. VI, 121). Über die Sulfurierung s. S. 47. Die Base ist viel beständiger als das homologe Phenylendiamin. Ihre salzsaure Lösung gibt mit Natriumchlorat eine hell violettrote Färbung. Die analytische Bestimmung erfolgt durch essigsaure Kupplung mit $^n/_{10}$-Diazobenzollösung. Gewerbliche Vergiftung durch Toluylendiamin s. Bd. V, 734; vgl. auch G. JOANNOVICS, *Chem. Ztrlbl.* 1910, I, 43.

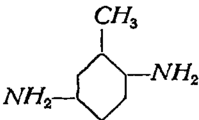
Das Dichlorhydrat ist leicht löslich, das Sulfat krystallisiert mit $2\,H_2O$ in monoklinen Prismen, Löslichkeit 1:0,18/19,5°. Die 2-Acetylverbindung schmilzt bei 140°, die 4-Acetylverbindung bei 161°, das Diacetylderivat bei 224°, das Dibenzoylderivat bei 234°.

Die Darstellung erfolgt durch Reduktion von 2,4-Dinitrotoluol (A. W. HOFMANN, *Jahrber. Chem.* **1861**, 513) mit Eisen und Salzsäure, wie bei m-Phenylendiamin beschrieben (Bd. VIII, 353). Zur Reinigung destilliert man im Vakuum, ev. mit Hilfe von Wasserdampf; oft wird die technische Reduktionslösung direkt verwendet. In neuerer Zeit sind zahlreiche Vorschläge zur katalytischen Reduktion gemacht worden (s. Anilin, Bd. I, 468; α-Naphthylamin, Bd. VII, 804).

Verwendung. Für m-Toluylendiamin-mono- und -disulfosäure (S. 47), m-Toluylen-bis-thioharnstoff (Bd. VI, 121), Diformyl- und Dibenzyl-m-toluylendiamin, m-Toluylendiaminoxamide. Die Base ist eine wichtige Kupplungskomponente für Azofarbstoffe, z. B. Baumwollschwarz E (Bd. II, 160), Direkttiefschwarz E (Bd. III, 703), Kolumbiaschwarz R, B (Bd. VI, 788), Carbidschwarz D (Bd. III, 107), Paraschwarz R (Bd. VIII, 298), Direktblauschwarz B (Bd. III, 703), Direktviolett BB, R (Bd. III, 702), Benzochrombraun G (Bd. II, 256), Trisulfonbraun B, G (Bd. X, 187), Chrysoidin R (Bd. III, 434), Bismarckbraun FR (Bd. II, 395), Metachrombraun B (Bd. VII, 492), Brillantrhodulinviolett R (Bd. II, 665), Toluylenrot (Bd. II, 11), Benzoflavin B (Bd. I, 169), Acridingelb (Bd. I, 169), Auracin G (Bd. I, 805), Immedialgelb D (Bd. VI, 221), Immedialorange C (Bd. VI, 222), Eklipsgelb G, 3 G (Bd. IV, 371), Eklipsbraun B, G (Bd. IV, 371), Kryogengelb GG, R (Bd. VI, 813), Immedialcatechin u. a. m.

m-Toluylendiamin ist im Handel als Entwickler E oder C (Bd. V, 45) für gewisse Diazofarbstoffe (Bd. III, 659), Diazanilfarbstoffe (Bd. III, 658), Diazophenylfarbstoffe (Bd. III, 660), Diaminogenfarbstoffe (Bd. III, 648), Diaminazofarbstoffe (Bd. III, 646), Direktindigblau A, Bk (Bd. III, 702), Sambesifarbstoffe u. a. m.

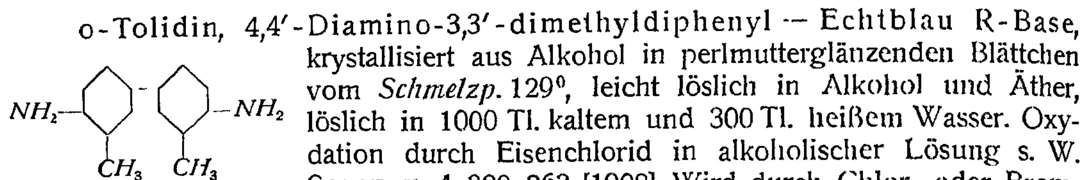
Es dient ferner als Nakobraun DB zum Pelzfärben (Bd. V, 72) und ist vorgeschlagen als Alterungsschutzmittel für Kautschuk (*Du Pont, A. P.* 1 763 293).



p-Toluylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, krystallisiert aus Benzol in Blättern, die bei 65° schmelzen. *Kp* 274°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol. Die Verbindung ähnelt dem p-Phenylendiamin (Bd. VIII, 355). Sie gibt bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Toluchinon, Farbreaktion der Salze mit o-Toluidin und Eisenchlorid s. S. 36. Das Dichlorhydrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2\,HCl$, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Das Sulfat, $C_7H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$, ist ein krystallinisches Pulver. 100 Tl. Wasser lösen bei 11,5° 0,8 Tl. Diacetylderivat, *Schmelzp.* 224°. Zur Darstellung reduziert man zweckmäßig Aminoazotoluol (o-Toluolazo-o-toluidin, Bd. II, 49) mit Eisen und Salzsäure (R. JANSEN, *Ztschr. Farbenind.* **12**, 197; L. PAUL, *Ztschr. angew. Chem.* **1**, 149) und erhält das Basengemisch p-Toluylendiamin und o-Toluidin.

Verwendung als Haarfärbemittel (Bd. V, 72; vgl. *Apoth. Ztg.* **45**, 318), das Basengemisch s. o. für Safranin (Bd. VIII, 858; II, 15).

o-Tolidin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl — Echtblau R-Base,



krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom *Schmelzp.* 129°, leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in 1000 Tl. kaltem und 300 Tl. heißem Wasser. Oxydation durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung s. W. SCHLENK, *A.* 328, 363 [1908]. Wird durch Chlor- oder Bromdämpfe intensiv blau gefärbt. Verbindung gibt gleich dem niederen Homologen, dem Benzidin, leicht Tetrazofarbstoffe, Bd. **II**, 40. Diazotierungsgeschwindigkeit s. E. TASSILLY, *Compt. rend. Acad. Siences* **158**, 335, 489 [1914], Einwirkung von Formaldehyd H. SCHIFF, *B.* **25**, 193 [1892]; *Durand, D. R. P.* 66737; *Kinzlberger, D. R. P.* 96104.

Salze. Dichlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2\,HCl$, zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 340°. 1 Tl. löst sich bei 12° in 17,34 Tl. Wasser. Das Monochlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$, bildet Schuppen. 1 Tl. löst sich bei 12° in 112,4 Tl. Wasser, Sulfat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln oder Blättchen. 0,12 *g* lösen sich in 100 *cm*³ Wasser. Salzsäure erhöht die Löslichkeit. Auch das Bisulfat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2\,H_2SO_4$, ist in Wasser schwer löslich; beide Salze werden durch Wasser hydrolysiert.

Die Diacetylverbindung des o-Tolidins schmilzt bei 315°, die Monoacetylverbindung bei 103°, die Dibenzoylverbindung bei 265°, die Monobenzoylverbindung (*St. Denis, D. R. P.* 60332) bei 198—200°.

Gewerbliche Vergiftung durch o-Tolidin s. Bd. **V**, 734.

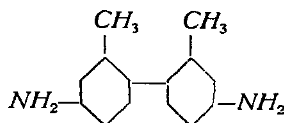
Darstellung. Die Base entsteht (analog dem Benzidin) durch Umlagerung von o-Hydrazotoluol mittels Salzsäure (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 467 [1884]; J. P. VAN LOON, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, II, 1169). Die Gewinnung des o-Hydrazotoluols durch alkalische Reduktion von o-Nitrotoluol ist bereits Bd. **II**, 48 beschrieben worden. Man kocht das noch mit Zinkstaub gemischte rohe Hydrazotoluol mit 3000 Tl. Wasser auf und fügt etwa 350 Tl. rohe Salzsäure hinzu. Kongopapier muß durch die Lösung dann dauernd schwach violett gefärbt werden. Die filtrierte Flüssigkeit wird mit etwa 250 Tl. Glaubersalz, gelöst in 1000 Tl. heißem Wasser, gefällt. Das Tolidinsulfat wird abgenutscht, mit Wasser angerührt und der Brei in 300 Tl. Natronlauge von 39—40 *Bé.*, welche bis fast zum Kochen erhitzt ist, eingetragen. Man erhält etwa 132 Tl. trockene Base von 97—99% Reingehalt, d. s. 64—65% des angewendeten o-Nitrotoluols (P. S. YAZMA, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 2239; E. NÖLTING, *B.* **23**, 3253; M. BODENSTEIN, *D. R. P.* 172 569). Über das elektrolytische Verfahren s. Benzidin (Bd. **II**, 221).

Analytisches. Die quantitative Bestimmung erfolgt in bekannter Weise durch Titration der Base, gelöst in 200 Tl. Wasser mittels 20 Tl. *konz.* Salzsäure, mit Natriumnitritlösung bei 5—10°. Da die Diazotierung eine gewisse Zeit erfordert — zumal wenn das Sulfat vorliegt —, darf die Tüpfelprobe nicht zu schnell vorgenommen werden. Andere Basen, die durch Nitrit mittitriert werden könnten, sind in der Regel nicht vorhanden. Über maßanalytische Bestimmung des Sulfats durch Natronlauge gegen Phenolphthalein s. J. BIEHRINGER und W. BORSUM, *Chem.-Ztg.* **30**, 721 [1906]. Die jodometrische Bestimmung, vorgeschlagen von A. ROESLER und B. GLASMANN (*Chem.-Ztg.* **27**, 986 [1903]), ist nicht brauchbar (VAUBEL, *Ztschr. Farbenind.* **3**, 115 [1904]).

Verwendung. o-Tolidin ist analog dem Benzidin eine sehr häufig angewandte Komponente zur Darstellung von direkten Baumwoll- und sauren Wollfarbstoffen. Es seien erwähnt: Benzoazurin R (Bd. **II**, 255), Benzoblau 3 B (Bd. **II**, 255), Benzoneublau 2 B, 5 B (Bd. **II**, 255), Kongoechtblau R (Bd. **VI**, 734), Kolumbiablau G (Bd. **VI**, 728), Dianilazurin G (Bd. **III**, 650), Chikagoblau 2 R (Bd. **III**, 182), Chloraminblau BXR (Bd. **III**, 275), Direktblau R, BX (Bd. **III**, 701), Trisulfonblau R, Indazurin RM, TS, Brillantpurpurin R (Bd. **II**, 665), Deltapurpurin 5 B (Bd. **III**, 558), Dianilbordeaux B (Bd. **III**, 650), Baumwollrot 4 B, D (Bd. **II**, 159), Brillantkongo R (Bd. **II**, 663), Kongoorange R (Bd. **VI**, 734), Dianilorange N (Bd. **III**, 652), Direktorange R (Bd. **III**, 702), Trisulfonbraun G, Diphenylbraun, Toluylenorange R, Polarrot B, 3 B (Bd. **VIII**, 505) u. a. m.

o-Tolidin ist im Handel als Echtblau R-Base (Echtblau R-Salz) und dient zur Darstellung von Di-acetessig-o-tolidid = Naphthol ASG, beides Komponenten für Naphthol AS-Farbstoffe (Bd. **II**, 45; **VIII**, 647).

m-Tolidin, 4,4′-Diamino-2,2′-dimethyldiphenyl. Prismen aus heißem Wasser, *Schmelzp.* 109°, sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Chlorhydrat leicht löslich in Wasser; Sulfat, Blättchen, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 281°, das Pikrat bei 225°. m-Tolidin-Farbstoffe sind als meta-substituierte Benzidinderivate saure Wollfarbstoffe; sie haben keine Affinität für Baumwolle (Bd. **II**, 40).



Die Darstellung erfolgt durch alkalische Reduktion von m-Nitrotoluol, wie sie für Benzidin (Bd. **II**. 221, 20) angegeben. G. SCHULTZ (*Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 1447) beschreibt folgendes Verfahren: 200 Tl. m-Nitrotoluol werden mit 200 Tl. Alkohol zum Sieden erhitzt. Man trägt 150 Tl. Zinkstaub und 30 Tl. Natronlauge (35% ig), gemischt mit 30 Tl. Alkohol, ein. Im Verlaufe einiger Stunden werden weitere 150 Tl. Zinkstaub zugesetzt. Nun kocht man mit Salzsäure bis zur Lösung des Zinks. Das ausgeschiedene m-Tolidinchlorhydrat wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt.

Verwendung für Polarorange GS, Polargelb G (Bd. **VIII**, 505), für Walkrotmarken.

Oxytoluole.

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, s. Bd. **II**, 286.

Kresole, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, s. Bd. **VI**, 810.

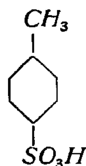
Kresotinsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, s. Bd. **VI**, 812.

Toluolsulfosäuren.

Bei der Sulfurierung von Toluol tritt die Sulfogruppe in 2- und 4-Stellung, nur spurenweise in 3-Stellung. Das Verhältnis der beiden Isomeren ist abhängig von den Reaktionsbedingungen, vor allem von der Temperatur. Sulfuriert man Toluol bei Siedehitze mit 1,7 Tl. Monohydrat, so entsteht zu 85—90% p-Toluolsulfosäure (CHRUSTSCHOFF, *B.* **7**, 1167; BOURGEOIS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **18**, 435; BECKURTS, *B.* **10**, 943). Wählt man die Reaktionstemperatur unter 100° und arbeitet mit *konz.* Schwefelsäure, so erhält man bis 40% o-Sulfosäure (FAHLBERG und LIST, *D. R. P.* 35211; LANGE, *D. R. P.* 57391, 137935; vgl. A. F. HOLLEMAN, *B.* **44**, 2509). Diese Ergebnisse erklären sich wohl nur durch die Möglichkeit der Umlagerung der o-ständigen Sulfogruppe in p-Stellung bei hoher Temperatur. Sulfuriert man Toluol mit Chlorsulfonsäure bei sehr niedriger Temperatur, —5 bis —10°, so bilden sich 57—60% o- und 35—38% p-Verbindung (s. Bd. **II**, 249). Bei weiterer Sulfurierung entsteht eine einheitliche 2,4-Disulfosäure (s. S. 45).

o-Toluolsulfosäure. Blättrige Krystalle $+H_2O$, leicht löslich. Lagert sich beim Erhitzen auf 140—150° in p-Toluolsulfosäure um. *Na*-Salz $+H_2O$. Darstellung. Sie entsteht neben p-Toluolsulfosäure bei der Sulfurierung von Toluol. Findet keine technische Verwendung. Von Bedeutung ist ihr Chlorid und Amid für die Saccharinfabrikation; sie sind Bd. **II**, 246, näher beschrieben.

p-Toluolsulfosäure. Monokline Prismen aus Wasser $+4H_2O$, *Schmelzp.* 104°, verliert leicht $3H_2O$ und schmilzt alsdann bei 92°. *Na*-Salz $+4H_2O$, Blättchen. *K*-Salz, Prismen. *Ca*-Salz $+4H_2O$, Prismen. *Ba*-Salz, über 30° wasserfrei, unter 30° $+3H_2O$ (CRAFTS, *B.* **34**, 132). Die Sulfogruppe wird beim Erhitzen auf 180° abgespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht p-Sulfobenzoesäure, bei der Nitrierung 2-Nitrotoluol-4-sulfosäure (s. d.), durch Sulfurierung Toluol-2,4-disulfosäure. Die Kalischmelze ergibt p-Kresol und p-Oxybenzoesäure. Über die Chlorierung s. BRITISH DYESTUFFS CORP., *E. P.* 169025.



Darstellung. *a)* 460 Tl. Toluol werden zum Sieden erhitzt und innerhalb 3—4h mit 800 Tl. Monohydrat versetzt. Man hält 1h auf 125—130°, kühlt dann auf 60—70°, gießt in Wasser und salzt aus (*Fierz*, Farbenchemie **III**, 157) *b)* Ein zweites Verfahren geht aus von p-Toluolsulfochlorid, das mit *konz.* Schwefelsäure zur p-Toluolsulfosäure verseift wird. Die Technik bevorzugt die erste Methode.

Verwendung für 2,4-Toluoldisulfosäure, 2-Chlortoluol-4-sulfosäure (S. 45), Benzylchlorid-p-sulfosäure (*Ciba, D. R. P.* 312959; ROHNER & CO., *D. R. P.* 293319), p-Kresol (Bd. **VI**, 811), p-Sulfobenzoesäure und Benzoesäure (Bd. **II**, 235).

p-Toluolsulfochlorid. Farblose trikline Krystalle, *Schmelzp.* 69°; Kp_{10} 134,5°. Bei der Reduktion mit Eisen entsteht p-Toluolsulfinsäure (S. 45). Durch Chlorieren

bei 80° bildet sich 2-Chlortoluol-4-sulfochlorid (*Ciba, D. R. P.* 133000), durch Nitrieren 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid (F. REVERDIN, *B.* **34**, 2992).

Darstellung aus Toluol und Chlorsulfonsäure s. Bd. **II**, 249. Vgl. auch die Darstellung aus p-Toluolsulfosäure, Schwefel und Chlor (*Heyden, D. R. P.* 499052). Das technische Produkt ist meist unrein; es läßt sich durch Destillation oder durch Krystallisation aus Äther-Benzol reinigen (F. ULLMANN, *B.* 38, 732). Die analytische Bestimmung erfolgt durch Verseifen mit n-Natronlauge und Rücktitration abzüglich der vorerst titrimetrisch ermittelten freien Säuren.

Verwendung. p-Toluolsulfochlorid war früher ein billiges Abfallprodukt der Saccharinfabrikation. Heute hat seine Verwendung so enorm zugenommen, daß bereits Vorschläge für seine Darstellung aus p-Toluolsulfosäure gemacht werden. Wichtige Abkömmlinge sind: p-Toluolsulfamid (s. d.), p-Toluolsulfosäuremethyl- und -äthylester (s. d.), 2,4-Toluoldisulfosäure (S. 45), p-Toluolsulfinsäure (S. 45), 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorid, 2-Chlortoluol-4-sulfochlorid und -sulfosäure, N-Toluolsulfo-H-Säure (Bd. **VII**, 852), O-Toluolsulfo-H-Säure. Es dient zur Darstellung von Polar- und Polarbrillantfarbstoffen (Bd. **VIII**, 505), Supranolbrillantrotmarken, Brillantsulfonrot B, 5B, 10B (Bd. **II**, 30, 666) u. a. m.

Verschiedene p-Toluolsulfo-arylide werden verwendet zur Herstellung von Nitrominen, z. B. 3-Nitro-4-aminotoluol (S. 40), 5-Nitro-2-aminotoluol (S. 38), 2-Nitro-4-chloranilin u. a. m. (*Agfa, D. R. P.* 157859, 163516, 164130) sowie für Isatinderivate (*I. G., D. R. P.* 514595).

p-Toluolsulfochlorid dient zur Acylierung von Baumwolle für Effektfäden (*Cassella, D. R. P.* 346883), für Immungarn (HORN, *D. R. P.* 396026; *Sandoz, E. P.* 284358, 241854; E. TAGLIANI, *Melliands Textilber.* **6**, 425), für Amingarn (P. KARRER, *Helv. chim. Acta* **9**, 591), ferner zum Mattieren von Kunstseide (G. TAGLIANI, *A. P.* 1770114, 1633152).

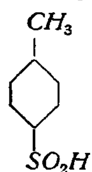
Näheres über seine Verwendung zur Acylierung und Amidierung s. Bd. **I**, 175, zur Alkylierung von Basen sowie zur Trennung primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine Bd. **I**, 473. Es ist ferner vorgeschlagen zur Darstellung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (Bd. **II**, 252, 701). Die vielseitige technische Verwendbarkeit des p-Toluolsulfochlorids ist näher beschrieben von W. HERZOG, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **29**, 36; **30**, 179; **32**, 857; W. HERZOG, Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation, Stuttgart 1926.

p-Toluolsulfamid. Monokline Blättchen aus Wasser und Alkohol, *Schmelzp.* 137°, Löslichkeit in Wasser 1:515/9°, in Alkohol 1:13,5/5°. Verbindung hat Säurecharakter. *K*-Salz + H_2O. Durch Oxydation entsteht Benzoesäure-p-sulfamid. Mit Chlor und chlorabgebenden Mitteln bildet sich p-Toluolsulfonsäurechloramid (*Na*-Salz + 3 H_2O) oder -dichloramid (Prismen, *Schmelzp.* 83°) (CHATTAWAY, *Journ. chem. Soc. London* **87**, 152). Die Benzoylverbindung, Nadeln, schmilzt bei 147 150°.

Darstellung. Ist Abfallprodukt bei der Saccharinfabrikation (Bd. **II**, 249).

Verwendung. Das Amid dient als Plastifizierungsmittel (Bd. **II**, 252; C. F. MARTIN, *F. P.* 573701, 587133). Die durch Chlorieren dargestellten Toluolsulfosäurechloramid und -dichloramid sind als *Na*-, *Mg*-, *Ca*- oder NH_4-Salze im Handel: Aktivin (Bd. **I**, 192), Chloramin T, TO, Gynechlorina, Hydrosept, Septamid (*Heyden*, Bd. **III**, 275; Bd. **VI**, 211), Mianin (Bd. **VII**, 553), Caporit (*I. G.*), Aquapurol, Ergichlor, Chlorazen, Halozon, Pantosept, Dichloramin T u. a. m. Sie dienen als Beuch- und Bleichmittel (E. BAUER, *Melliands Textilber.* **11**, 376; R. FEIBELMANN, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **28**, 81; **29**, 611), als Desinfektionsmittel (R. DIETZEL, *Arch. Pharmaz.* **266**, 123; W. E. HILGES, *Gesundheitsing.* **51**, 177; G. LOCKMANN, *Desinfektion* **9**, 81; A. DIETRICH, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 306; *Riedel, D. R. P.* 401011), als Oxydations- und Chlorierungsmittel (J. KOETSCHERT, *Helv. chim. Acta* **13**, 587; G. SCHIEMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1032; A. E. BRADFIELD, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 782). Über ihre analytische Bestimmung P. KRAIS, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1478; über ihre Herstellung *Heyden, D. R. P.* 402983, 422076, 442039, 461637, 504997; *I. G., E. P.* 241579, 241580; *D. R. P.* 514802.

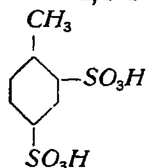
p-Toluolsulfosäuremethylester (*Schmelzp.* 28°) und p-Toluolsulfosäureäthylester (*Schmelzp.* 32–33°) sind Bd. **I**, 239 näher beschrieben. Sie dienen als Alkylierungsmittel in Laboratorium und Technik (z. B. Caledonjadegrün, Bd. **III**, 60, vgl. C. FINZI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2491) und als Weichmachungsmittel, Mittel KP, Mittel AEP (A. NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 546, 566).



p-Toluolsulfinsaure Tafeln oder Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 85°, leicht löslich in Alkohol und Ather, schwer in kaltem Wasser Zerfließlich an feuchter Luft unter Oxydation zur p-Toluolsulfosäure *Na*-Salz + 2 H_2O, *K*-Salz + 2 H_2O, leicht loslich in Wasser und Alkohol

Darstellung Aus p-Toluolsulfochlorid durch Reduktion mit Eisenpulver und Salzsaure (vgl. L GATTERMANN, *B* **32**, 1141; BOURGEOIS, *Rec. Trav chim. Pays-Bas* **18**, 437; E KNOEVENAGEL, *B.* **41**, 3318, E FROMM, *B* **42**, 3821).

Verwendung. Zur Darstellung von Sulfonen, z B Athyl-p-phenylendiamin-o-tolylsulfon (*Geigy, D R. P* 282214), die für die Herstellung von Azofarbstoffen von Bedeutung sind, vgl. Kitonlichtrot 4 BL (Bd. **II**, 30).

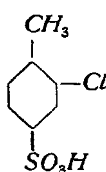


2,4-Toluoldisulfosäure. Die freie Säure ist dickflüssig, nicht krystallisierbar. *Na*-Salz + 7 H_2O, Nadeln, Löslichkeit in Wasser 1 : 1,33/17°. Dichlorid, Prismen, *Schmelzp.* 52°, Diamid, Prismen, *Schmelzp.* 185—186° (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **55**, 358). Die Kaliumhydroxydschmelze bei 200° gibt 2,4-Dioxytoluol (Kresorcin).

Darstellung. *a)* 46 Tl. Toluol werden monosulfuriert, wie auf S 43 beschrieben. Zu der auf 60—70° abgekuhlten Sulfurationsmasse laßt man innerhalb 1h 200 Tl Oleum (66%ig) zulaufen. Die Temperatur soll 125° nicht übersteigen Man halt 4h 125° und kühlt Die Reaktionsmasse wird direkt auf Benzaldehyddisulfosaure verarbeitet (*Fierz*, Farbenchemie III, 157; P CLAESON, *B.* **13**, 1171, Bd. **II**, 215)

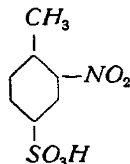
b) Man disulfuriert die aus p-Toluolsulfochlorid durch Verseifung dargestellte Toluolmonosulfosäure weiter

Verwendung für Benzaldehyddisulfosäure (Bd. **II**, 216) bzw. für die Triphenylmethanfarbstoffe Xylenblau VS, AS, Xylencyanol FF, Xylenrot B, Erioglaucin u. a. m.



2-Chlortoluol-4-sulfosäure. Die freie Säure ist nicht krystallisierbar. *Na*-Salz + $1/_2$ H_2O, Tafeln, leicht löslich. *K*-Salz, Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Ba*-Salz, Blättchen, mäßig löslich. Chlorid, Prismen, *Schmelzp.* 38°, Amid, Nadeln, *Schmelzp.* 134°. Durch Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 180° wird die Sulfogruppe abgespalten. Mit Mischsäure nitriert, entsteht 2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfosäure. Darstellung durch Chlorieren des *Na*-Salzes der p-Toluolsulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 286712, 287932) oder von p-Toluolsulfochlorid und Verseifung (*Ciba, D. R. P.* 133000).

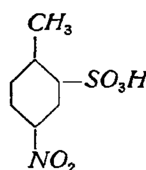
Verwendung. Zur Darstellung von o-Chlortoluol, 2-Chlor-5-nitrotoluol-4-sulfosäure (die reduzierte Säure ist Diazokomponente für Lackrot C, Bd. **VII**, 266).



2-Nitrotoluol-4-sulfosaure, o-Nitrotoluol-p sulfosaure. *Na*-Salz + H_2O, Blattchen aus Wasser. *Ba*-Salz + 2 H_2O, Schuppen, Loslichkeit in Wasser 1 173/19,5° Chlorid, Tafeln, *Schmelzp* 36°, Amid, Blättchen, *Schmelzp.* 143—144°, loslich in siedendem Wasser

Darstellung durch Sulfurierung von o-Nitrotoluol mit schwachem Oleum, wie bei p-Nitrotoluol-o-sulfosaure beschrieben (BEILSTEIN, *A* **155**, 18, A F. HOLLEMANN, *Rec Trav. Chim. Pays-Bas* **24**, 198) Sie wird auch erhalten durch Nitrieren von p-Toluolsulfosaure oder von p-Toluolsulfochlorid und Verseifung (FICHTER, *B* **42**, 4309; F. REVERDIN, *B.* **34**, 2992)

Verwendung fur 2-Aminotoluol-4-sulfosäure (S. 46), 2-Aminobenzoesäure-4-sulfosaure (*Kalle, D. R P.* 138188), das Chlorid fur aromatische Aminosulfoarylide, die als Diazokomponenten fur Azofarbstoffe Bedeutung haben



4-Nitrotoluol-2-sulfosäure, p-Nitrotoluol-o-sulfosäure, bildet gelbe rhombische Tafeln + 2 H_2O, krystallisiert aber aus verdünnter Schwefelsäure wasserfrei. *Schmelzp.* der wasserfreien Verbindung 130°, der wasserhaltigen 133,5°. Löslichkeit in Wasser 1 : 1,48/23°, 1 : 1,4/28°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. *Na*-Salz + 2 H_2O, Prismen. *K*-Salz, wasserfrei, Löslichkeit 1 : 38,2/16°. *Ca*-Salz mit 2, 4 oder 6 H_2O je nach Krystallisation, Prismen, 1 : 30/18,5°. *Ba*-Salz + 3 H_2O, Tafeln. Chlorid, Tafeln, *Schmelzp.* 43—44°; Amid, Nadeln, *Schmelzp.* 186° (F. JENSSEN, *A.* **172**, 230).

p-Nitrotoluol-o-sulfosäure zeigt eine Anzahl ganz charakteristischer Oxydationsreaktionen, die auch für die Darstellung von Farbstoffen von Bedeutung sind. So entsteht mit Permanganat oder Hypochlorit fast quantitativ 4-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure (A. G. GREEN, A. R. WAHL, *B.* **30**, 3097; **31**, 1078; LEVINSTEIN, *D. R. P.* 106961, 115410) oder 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure, mit Schwefel und Natronlauge oder Schwefel und Oleum p-Aminobenzaldehyd-o-sulfosäure (*Geigy, D. R. P.* 86874);

Natriumhypochlorit (Kaliumpersulfat) und überschüssige Natronlauge geben bei 60° 4,4′-Dinitrodibenzyl-2,2′-disulfosäure, mit mehr Oxydationsmittel 4,4′-Dinitrostilbendisulfosäure (C. Ris, *B.* **30**, 2618; **31**, 354; *Geigy, D. R. P.* 98760, Green und Wahl).

Wird p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit der gleichen Menge Natronlauge (35° *Bé*) und 4 Tl. Wasser 3–4ʰ bei 70–75° behandelt, so entsteht ein gelber Farbstoff, Sonnengelb G, Curcumin S (dessen Nuance sich je nach den Reaktionsbedingungen etwas ändert). Durch nachträgliche Oxydation lassen sich gelbe Farbstoffe, Sonnengelb 3 G u. a., durch partielle Reduktion orange Nuancen, Mikadoorange G, erhalten (*Fierz*, Farbenchemie III, 146; J. Walther, *Chemische Ind.* **10**, 309; A. G. Green, *Journ. chem. Soc. London* **89**, 1602; O. Fischer und E. Hepp, *B.* **26**, 2231; **28**, 228; *Kalle, D. R. P.* 79241; *Leonhardt, D. R. P.* 38735, s. auch Bd. **III**, 43). Die Reaktion kann auch in Gegenwart von Aminen, Diaminen, Aminophenolen und Aminoazofarbstoffen ausgeführt werden und führt zu einer Anzahl wichtiger, gelber bis roter Farbstoffe unbekannter Konstitution (vgl. Bd. **II**, 43; *Geigy, D. R. P.* 59290, 75326; Clayton, *D. R. P.* 99575; *Ciba, Schw. P.* 145 869/884).

Die Reduktion der Nitrotoluolsulfosäure, sauer oder neutral, gibt 4-Aminotoluol-2-sulfosäure, die alkalische, je nach den Bedingungen, 4,4′-Azotoluol-3,3′-disulfosäure oder p,p′-Diaminostilbendisulfosäure (K. Elbs, *Ztschr. Elektrochem.* **1**, 142; F. Bender, *B.* **19**, 3234).

Darstellung. *a)* 1 Tl. p-Nitrotoluol wird in 3 Tl. Oleum (25%ig) bei 70° eingetragen. Die Temperatur steigt auf 100–110°. Man erwärmt auf 115–118°, innerhalb 1ʰ soll die Sulfurierung beendet sein (Probe klar wasserlöslich). Durch Aufgießen auf 4 Tl. Eis und Aussalzen mit 1,5 Tl. Kochsalz wird das Natriumsalz quantitativ abgeschieden (*Fierz*, Farbenchemie III, 103; J. Walther, *Chemische Ind.* **10**, 309; *Geigy, D. R. P.* 86874; J. H. Kastle, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 483).

b) 1 Tl. p-Nitrotoluol wird in 5 Tl. Chlorsulfonsäure eingetragen und langsam auf 100° erhitzt. Man hält diese Temperatur mehrere Stunden, gießt auf Eis und filtriert; die Sulfochloridbildung ist quantitativ (*Heyden, D. R. P.* 89997; F. Ullmann, *B.* 38, 736).

Verwendung für 2-Aminotoluol-4-sulfosäure, Diaminostilbendisulfosäure, Dinitrodibenzyldisulfosäure, das Sulfochlorid für Aminosulfarylide, die als Diazokomponenten für Azofarbstoffe von Bedeutung sind (*Bayer, D. R. P.* 226 239, 230 594, 235 775).

p-Nitrotoluolsulfosäure dient zur Darstellung einer großen Zahl Stilbenfarbstoffe, s. Bd. **II**, 43. Es seien genannt: Sonnengelb (Bd. **IX**, 528), Curcumin S (Bd. **III**, 468), Dianilechtgelb SE (Bd. **III**, 651), Direktgelb R (Bd. **III**, 703), Chloraminorange G (Bd. **III**, 277), Mikadoorange G, GO (Bd. **VII**, 553), Polyphenylorange R (Bd. **VIII**, 507), Diphenylorange RR (Bd. **III**, 698), Diphenylcatechin G, -chrysoin RR, -echtbraun GN (Bd. **III**, 698), Diaminechtorange EG, Diaminechtbraun GB (Bd. **III**. 647) u. a. m.

4,4′-Diaminostilbendisulfosäure bildet gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Darstellung. 100 Tl. p-Nitrotoluol werden wie beschrieben sulfuriert. Das abgeschiedene Natriumsalz wird in 500 Tl. Wasser mit Soda neutral gelöst, filtriert und auf 2000 Tl. und 50° gestellt. Man tropft innerhalb ½ʰ 160 Tl. Natronlauge (35%ig), darauf innerhalb 3ʰ 1700 Tl. Natriumhypochlorit (5%ig) ein. Nun rührt man während 4ʰ bei 55°, kühlt auf 15° und salzt mit 400 Tl. Kochsalz aus. Die Nitrosäure wird darauf filtriert, in wenig Wasser gelöst und mit 200 Tl. Eisenspänen und 20 Tl. Essigsäure (40%ig) reduziert. Man macht alkalisch, filtriert und fällt mit Salzsäure. Ausbeute 75 Tl. (*Fierz*, Farbenchemie III, 103). Verwendung für Chrysophenin G, Aurophenin O (Bd. **I**, 807), Brillantgelb (Bd. **II**, 662), Direktpurpur N (Bd. **III**, 702), s. auch Bd. **II**, 43.

2-Aminotoluol-4-sulfosäure. Nadeln + 1 H_2O, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. *Na*-Salz + 3 oder 4 H_2O, Nadeln leicht löslich, *K*-Salz + H_2O, Prismen; *Ca*-Salz + 6 H_2O, leicht löslich; *Ba*-Salz + 2½ H_2O, Tafeln. Die wässerige Lösung färbt sich mit Ferrichlorid dunkelviolett. Die Kalischmelze gibt Anthranilsäure (Beilstein, *A.* **155**, 21; **172**, 93). Darstellung durch Eisenreduktion von o-Nitrotoluol-p-sulfosäure. Verwendung. Als Diazokomponente an Stelle von Metanilsäure für Azofarbstoffe.



2-Aminotoluol-5-sulfosäure. Trikline Tafeln + 1 H_2O, Löslichkeit 1 : 32/19°; *Na*-Salz + 4 H_2O, Tafeln; *K*-Salz + 1 H_2O, Prismen; *Ba*-Salz + 7 H_2O, Blätter, 1 : 7,9/22°. Sulfamid, *Schmelzp.* 175°. Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° wird die Sulfogruppe abgespalten. Die wässerige Lösung, mit Bleisuperoxyd versetzt, wird, rosa, dann grün und schwarzviolett. Bromwasser gibt Dibrom-o-toluidin. Oxydationsmittel liefern Toluchinon. Darstellung aus o-Toluidinsulfat durch Backen, wie



Sulfanilsäure, Bd. I, 472 (NEVILE und WINTHER, *B.* 13, 1941). Verwendung für Orange R (Bd. VIII, 201).

CH_3 — $N\langle C_2H_5,\ C_7H_6\cdot SO_3H$

Äthylbenzyl-m-toluidinsulfosäure. Weiße Krystalle + 1 H_2O, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. *Na*-Salz + 1 H_2O, leicht löslich in Wasser und Alkohol; *Ba*-Salz + 7 H_2O, schwer löslich. Verbindung kuppelt mit Diazoverbindungen. Darstellung. 275 Tl. Äthylbenzyl-m-toluidin (S. 39) werden in 325 Tl. Monohydrat gelöst und innerhalb 1h 440 Tl. Oleum (20%ig) bei 30—55° zugetropft. Man rührt 2—3h, bis eine Probe klar in verdünnter Sodalösung löslich ist, gießt auf Eis und Wasser und neutralisiert einen Teil der Schwefelsäure, die Sulfosäure fällt aus. Ausbeute 90% (vgl. Bd. I, 472; R. FEER, Dissertation, Zürich 1929). Verwendung für Triphenylmethanfarbstoffe, wie Brillantwollblau FFR, Brillantindocyanin G (*Bayer, D. R. P.* 125 134, 269 214, 287 003, 293 352).

CH_3 — SO_3H — NH_2

4-Aminotoluol-2-sulfosäure. Monokline Krystalle + 1 H_2O, Löslichkeit in Wasser 1 : 222/20°, unlöslich in Alkohol. Sulfochlorid, *Schmelzp.* 124°, Anilid, *Schmelzp.* 220°. Ferrichlorid färbt bordeauxrot, Bleisuperoxyd gelbrot, Bromwasser gibt Bromtoluolsulfosäure. Darstellung aus p-Nitrotoluolsulfosäure durch Reduktion nach BÉCHAMP (R. N. BRACKETT, *Journ. Amer. chem. Soc.* 9, 400) Verwendung für Alizarinbrillantgrün G, SE (Bd. I, 206), Alizarincyanolviolett (Bd. I, 208), Alizarindirektblau, Alizarindirektgrün G, Alizarindirektviolett R (Bd. I, 208).

CH_3 — SO_3H — NH_2

4-Aminotoluol-3-sulfosäure. Nadeln + ½ H_2O, Löslichkeit in Wasser 1 : 214/20°, leicht löslich in Alkohol. *K*-Salz + ½ H_2O; *Ba*-Salz + 3 H_2O, Blättchen, leicht löslich. Die wässerige Lösung, auf 180° erhitzt, gibt p-Toluidin. Die Alkalischmelze p-Oxybenzoesäure Bleisuperoxyd färbt weinrot. Darstellung durch Backen von p-Toluidinsulfat im Vakuum bei 180° während 10h. Lösen in Wasser und Soda, Filtrieren und Fällen mit Salzsäure (L. RICHTER, *A.* 230, 314). (Vgl. die Sulfurierung von p-Toluidin im indifferenten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure s. BRITISH DYESTUFFS CORP., *D. R. P.* 392 460. Verwendung für Litholrubin BK (Bd. VII, 375).

CH_3 — NH_2 — SO_3H — NH_2

m-Toluylendiaminsulfosäure, 2,4-Diaminotoluol-5-sulfosäure. Kleine Prismen, schwer löslich in Wasser und Alkohol. *Na*-Salz + 4 H_2O, Tafeln; *K*-Salz + H_2O, Prismen; *Ca*-Salz + 6½ H_2O, leicht löslich. Die Verbindung läßt sich mit 1 *Mol.* Natriumnitrit glatt monodiazotieren (Bd. III, 663). Sie kuppelt gut mit Diazoverbindungen. Darstellung: Aus m-Toluylendiamin oder seinem Sulfat mit rauchender Schwefelsäure bei 100° (J. WIESINGER, *B.* 7, 464; C. BÜCKEL, *Chem. Ztrlbl.* 1904, I, 1410). Verwendung als Kupplungskomponente für Direktfarbstoffe, wie Dianilorange N (Bd. III, 652), Direktorange G, R, 2 R (Bd. III, 702), Plutoorange G (Bd. VIII, 505), Pyraminorange RT (Bd. VIII, 573), Toluylenbraun G, R, Toluylenorange R, 2 R u. a. m.

SO_3H SO_3H — NH_2 NH_2 — CH_3 CH_3

Tolidin-6,6'-disulfosäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl-6,6'-disulfosäure. Nadeln + + 1½ H_2O. Löslichkeit in Wasser 1 : 442/18°, unlöslich in Alkohol. Saures *K*-Salz + 3 H_2O; *Ca*-Salz + 3½ H_2O, Prismen; *Ba*-Salz + 5 H_2O, leicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 250° werden die Sulfogruppen abgespalten. Die Tetrazoverbindung ist unlöslich. Die aus dieser Säure hergestellten Farbstoffe haben Affinität für Wolle (Bd. II, 40). Darstellung aus o-Nitrotoluol-p-sulfosäure (S. 45) durch alkalische Reduktion wie bei Benzidin-2,2'-disulfosäure (Bd. II, 223) beschrieben (NEALE, *A.* 203, 76; BENDER, *B.* 19, 3234; HELLE A. 270, 361). Verwendung für Säureanthracenrot 3 B (Bd. IX, 104), Walkscharlach 4 R. *A. Krebser (G. Cohn).*

Toluylendiamin s. Toluol, Bd. X, 41.

Toluylenfarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Baumwollfarbstoffe, die meist Toluylendiaminsulfosäure, sei es als Diazo- oder auch als Azokomponente, enthalten.

Toluylen-braun M; -echtbraun 3 G und 2 R; -echtorange GL; -gelb G ist der 1894 von RUDOLPH und VOGES erfundene Disazofarbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure und 2 *Mol.* Nitrophenylendiamin, nach *D. R. P.* 86940 dargestellt; orange G (auch *Sandoz*) ist gleich Dianilorange N (Bd. III, 652), GL = R (*Sandoz*) gleich Direktorange R (Bd. III, 702); eine weitere Handelsmarke ist R.

Tolylblau NB und ST (*I. G.*) sind den Sulfoncyaninen (Bd. IX, 747) ähnlich, dienen, schwach sauer gefärbt, für tragechte Marineblau; Effektfäden bleiben weiß.

Tolylschwarz BG (*I. G.*) entspricht Sulfoncyaninschwarz (Bd. IX, 747). *Ristenpart.*

Tombak ist der Name für hoch kupferhaltiges Messing (s. Bd. VII, 489 ff.), welches nicht die für diese Legierung sonst normale gelbe, sondern mehr eine goldartige bis rötliche Färbung besitzt und daher zu unechten Goldwaren Verwendung findet. *E. H. Schulz.*

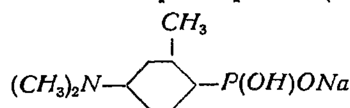
Ton s. u. Tonwaren.

Tonephin (*I. G.*), aus dem wässerigen Extrakt des Hypophysenhinterlappens abgetrennte, nicht auf Blutdruck und Darm, sondern nur auf den Uterus wirksame Fraktion. Anwendung in der Geburtshilfe, standardisiert nach VOEGTLIN-Einheiten. *Dohrn.*

Tonerde s. Aluminiumverbindungen, Bd. **I**, 281.

Tonikum-Roche (HOFFMANN LA ROCHE & CO., Basel) enthält allylarsinsaures Natrium (*D. R. P.* 450 022) neben sek. Natriumphosphat und Strychnosalkaloiden. Anwendung als Stimulans.

Tonophosphan (*I. G.*), 1-Dimethylamino-3-methylbenzol-4-phosphinigsaures Natrium. Herstellung nach *D. R. P.* 397 813, indem Dimethyl-m-toluidin mit Phosphortrichlorid erwärmt wird u. s. w. Das Salz krystallisiert in Nadeln mit 3 *Mol.* Krystallwasser, enthaltend etwa 11 % Phosphor in organischer Bindung. Anwendung bei Erschöpfungszuständen und Neurasthenie. Ampullen. *Dohrn.*



Tonwaren sind Erzeugnisse, deren Herstellung mittels Tones unter Ausnutzung seiner Bildsamkeit zur Formgebung erfolgt. Die Herstellung der Tonwaren findet durch einen Brennprozeß, der mindestens bis zur Austreibung des chemisch gebundenen Wassers führt, ihren Abschluß. Der Brand nimmt dem Ton die Bildsamkeit, die sich durch erneute Zufuhr von Wasser nicht wieder einstellt, verleiht den Tonwaren Härte und Farbe und schützt sie vor dem Zerfall und der Erweichung im Wasser. Beim Porzellan und Steinzeug wird der Brand bis zur Schließung der durch den Wasseraustritt entstandenen Poren, d. h. bis zur völligen Verdichtung (Sinterung) des Scherbens gesteigert. Alle anderen Tonwaren sind mehr oder weniger durchlässig für Gase und Flüssigkeiten, falls ihre Oberfläche nicht durch eine Glasurschicht bedeckt wird, die das Eindringen von Flüssigkeiten verhindert. Ungebrannte Tonwaren finden in heutiger Zeit nur noch behelfsweise Verwendung, sofern es sich um die Errichtung von Leichtbauten handelt oder wenn dies, wie z. B. bei den SEGER-Kegeln (SK), einem besonderen Gebrauchszweck entspricht.

Geschichtliches. Die Herstellung von Tonwaren gehört mit zu den ältesten Betätigungen menschlicher Fertigkeit. Die Beobachtung, daß die Fußspur sich im Flußschlamm abdrückt und ihre Gestalt in ihm festgehalten wird, sowie die Wahrnehmung des Anklebens feuchter fetter Erde an Geräten führte schon die Menschen in vorgeschichtlicher Zeit zur Auswertung der Bildsamkeit tonigen Bodens und zur Herstellung wasserabweisender Behausungen und Geräte, indem die aus Flechtwerk hergestellten Gegenstände mit fettem Ton gedichtet wurden. Wie das erste Ornament entstand und wann man anfing, die Tonwaren durch das Brennen widerstandsfähiger zu machen, wissen wir nicht. Aber wir dürfen annehmen, daß der Zufall die ersten Tongefäße dem Feuer überlieferte, daß das Herausbrennen des Stroh- oder Holzgeflechts zur Formgebung ohne diese Hilfsmittel sowie zur Entstehung des Ornaments auf dem Tonstück führte und daß das Verschmelzen der Holzasche des Brennstoffs mit der Oberfläche des sich verdichtenden kieselhaltigen Erzeugnisses infolge Anfluges wahrscheinlich die erste glättende und dichtende Glasur lieferte. Mit steigender Kultur und wachsendem politischem Einfluß geht Hand in Hand die Verfeinerung der Tonwaren, während der Rückgang der Machtstellung der Völker auch den Untergang der Töpferkunst nach sich zog. Von den Assyrern, Babyloniern, Persern und Ägyptern übernahmen die Kunst der Tonformerei die Griechen und Römer. Ausgrabungen aus dem Nilschlamm förderten Stücke aus gebranntem Ton, deren Alter nach der Dicke der überlagernden Schlammschichten auf 13 000 Jahre berechnet ist; die Kenntnisse der Ägypter auf dem Gebiete der Mathematik und Himmelskunde sowie ihre Geschichte sind uns durch gebrannte Tontäfelchen überliefert. Das Aufbrennen von farbigen Glasuren war den Ägyptern durchaus geläufig; auch die Mosaikziegel der assyrischen Tempelmauern weisen reichen Farbenschmuck auf. Andererseits geben erhalten gebliebene Mauerüberreste aus dem Altertum davon Kunde, daß auch nur von der Sonne getrocknete Ziegel, häufig mit Stroh, Baumwachs oder mit Erdharz als Bindestoff verwendet wurden. Nach den Darstellungen in ägyptischen Gräberfunden gleicht die technische Herstellung der Tonwarenerzeugnisse schon in dieser alten Zeit ganz der unseren bis zur Einführung der Maschinenarbeit. Das Durcharbeiten der Tonmasse zum Ausgleich der Feuchtigkeit wurde durch Treten des Tones mit den Füßen vorgenommen; darauf wurden die Hohlgeschirre auf der Töpferscheibe aufgedreht, die Ziegel in der Kastenform gestrichen; auch das Einsetzen, das Brennen und Entleeren der Öfen zeigt, daß ähnlich gestaltete Brennöfen benutzt wurden wie bei unseren Vorfahren.

Die Römer, deren Legionen ihre eigenen Ziegler und Töpfer mit sich führten, ließen sich die Pflege ihrer Töpferkunst überall dort angelegen sein, wo sie Niederlassungen gründeten. Unabhängig von ihnen hatten aber schon die Etrusker in Unteritalien die Töpferei zu hoher Blüte, namentlich in

Anwendung von Glasuren, entwickelt; ebenso finden wir auch bei den Galliern und Germanen, welche ihren toten Helden Urnen mit Lebensmitteln oder Vasen mit Kostbarkeiten ins Grab stellten, zuweilen eigenartige Formen dieser Erzeugnisse, die nicht auf römischen Ursprung zurückzuführen sind. Neue vorgeschichtliche Funde haben sogar dargetan, daß auch in Deutschland, England und Belgien sowie in Nord-, Mittel- und Südamerika die Uranfänge mit der Hand geformter Keramiken bis auf 15 000 v. Chr. zurückgehen.

Die Stürme der Völkerwanderung fegten mit der übrigen Kultur auch die Töpferindustrie hinweg. Über Nordafrika von Osten kommend, erwachte die verlorene Kunst zuerst wieder in Spanien unter der Okkupation der Mauren. Besonders eigenartige, schön glasierte und reich dekorierte Ziegel und Geräte entstanden auf der Insel „Majorka", sie sind bekannt unter dem Namen Majolika. Als Hauptvertreter der Majolikakunst, die bis ins 17. Jahrhundert hineinreicht, sind bekannt der Florentiner LUCA DELLA ROBBIA (1400–1481), welcher seit etwa 1438 die Zinnglasur – namentlich weiß auf blauem Grunde – verwendete, dann GIORGIO ANDREOLI aus Pavia, welcher in Gubbio arbeitete und durch einen kupferrubinroten Lüster den Glasuren (1519–1537) einen eigenartigen irisierenden, metallisch schimmernden Glanz verlieh, und endlich GINORI aus Doccia bei Florenz, dessen Geschlecht noch heute auf dem ererbten Gebiete tätig ist. Außer den genannten Orten sind in Italien noch Pesaro, Venedig, Neapel, Urbino, Castel Durante und Faënza zu nennen; die in letzterem Orte hergestellten Töpfereien sind bekannt unter dem Namen Fayence. Für uns sind die Bezeichnungen Majolika und Fayence nur noch historische Begriffe; man versteht heute unter Majolika Tonwaren, deren Scherben nicht weiß, sondern von unreiner Farbe ist, die mit weißlicher Zinnglasur verdeckt wird, um die Ware ansehnlich zu machen. Die deckende Glasur trägt farbige Malereien. Unter Fayence dagegen versteht man jetzt Tonwaren, die in erweitertem Begriffe Majoliken, aber mit durchsichtigen, meist farbigen Glasuren versehen sind; sie stehen daher dem Steingut am nächsten. Im 16. Jahrhundert wurden sowohl in Frankreich wie in Deutschland Majoliken hergestellt. Der Meister der mittelalterlichen Töpfereien in Frankreich ist BERNARD PALISSY (1500–1580). In Deutschland, wo schon seit dem 11. Jahrhundert dank dem Vorkommen hochplastischer, leicht sinternder feuerfester Tone am Niederrhein, im Westerwald, in Hessen, Thüringen und Franken die Steinzeugfabrikation blühte, brachte AUGUSTIN HIRSCHVOGEL, aus Nürnberg gebürtig, welcher 1503 nach Urbino kam und dort die Majolikakunst erlernte, diese Technik in seiner Vaterstadt zu hoher Blüte. Berühmt sind seine reich ornamentierten, meist grün glasierten oder schwarzen Öfen. Charakteristisch für das Steinzeug ist der dichte (gesinterte) Scherben, welcher am Stahl Funken gibt, und die Salzglasur, die möglicherweise schon im 11. Jahrhundert bekannt war. Die Blütezeit des deutschen Steinzeugs datiert von 1440–1620; nach dieser Zeit trat ein Verfall dieser Industrie ein, bis sie sich wieder in den letzten Jahrzehnten, namentlich im nassauischen Krug- und Kannenbäckerland (landeinwärts von Vallendar am Rhein), zu neuer Blüte entwickelte.

In Holland wurden bereits in früher Zeit schöne Tonwaren erzeugt und von hier schon zur Zeit HEINRICHS IV. nach England ausgeführt. Der Nachbildung des asiatischen Porzellans hinsichtlich Gestalt und Dekoration befleißigten sich die Töpfereien in Delft. Indessen ist das sog. Delfter „Porzellan" kein Porzellan; es hat einen gelblichen bzw. hellgrauen durchlässigen Scherben mit Zinnglasur und blauer Malerei, ist also als eine Majolika anzusprechen. In England ist die Töpferei erst in verhältnismäßig später Zeit zum Leben erwacht. 1570 haben die Antwerpener ANDRIES und JANSON in Lambeth eine Tonwarenfabrik begründet, 1688 folgten ihnen in Staffordshire die Brüder EHLERS aus Nürnberg; sie siedelten 1710 nach Lambeth oder Chelsea über und wurden daselbst Gründer der englischen Steinzeugindustrie. Ein Meister der Fabrikation, der es zu Weltruf brachte, erstand Burslem in JOSIAH WEDGWOOD, geboren daselbst 1730, der schon seit dem Jahre 1759 weißes Steingut fabrizierte. Um 1752 gelang RICHARD CHAFFERS die Herstellung des Knochenporzellans, und etwa um die gleiche Zeit führten SADLER und GREEN die Kunst des Druckes auf Steingut ein.

Einen neuen Aufschwung nahm die Keramik in Europa durch die Erfindung des Porzellans durch JOHANN FRIEDRICH BÖTTGER. Im Jahre 1704 hatte er aus braunem Ton von Okrilla bei Meißen ein rotes, steinzeugartiges Geschirr, das sog. rote Böttgerporzellan, hergestellt; im Jahre 1709 gelang ihm mittels des weißen Kaolins von Aue bei Schneeberg, der bisher als Haarpudermittel benutzt worden war, die Erfindung des weißen Porzellans, mit dessen gewerbsmäßiger Herstellung 1710 auf der Albrechtsburg bei Meißen begonnen wurde. Das weiße Geschirr verdrängte sehr bald die seit 1706 auf der Bastei zu Dresden betriebene Fabrikation der roten Ware. Von Meißen breitete sich die Technik weiter aus nach Wien (1720), Höchst (1740), Fürstenberg (1743), Berlin (1750), Frankenthal (1755), Nymphenburg (1758), Petersburg (1756) und Kopenhagen (1772) und faßte alsbald Fuß auch in Thüringen und Böhmen. Unabhängig von den BÖTTGERschen Arbeiten waren die Versuche von RÉAUMUR und MORIN in Frankreich, welche 1695 zur Entdeckung des Frittenporzellans führten, das aber eigentlich ein Milchglas ist. Durch die Erfindung des Hartporzellans war die Entstehung neuartiger keramischer Erzeugnisse nicht abgeschlossen; vielmehr hat das Beispiel des nach SEGER benannten Weichporzellans (SEGER-Porzellan) einerseits die koloristischen Scharffeuertechniken der Weichporzellane und des Steinzeugs bereichert, andererseits hinsichtlich besonders schwer schmelzbarer Erzeugnisse für technische Zwecke die Zusammensetzung neuer keramischer Massen eingeleitet. Mikroskop und silicattechnisches Studium zeitigten weiter neue wertvolle Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der feuerfesten Industrie und führten zur Herstellung hochwertiger Apparate aus Steinzeug und Porzellan für die chemische und elektrotechnische Industrie, so daß der Keramik gänzlich neue Arbeits- und Absatzgebiete erschlossen werden konnten.

Rohstoffe. Für die Herstellung der Tonwaren dienen 1. plastische Rohstoffe (Ton und Kaolin), 2. unplastische Rohstoffe (Magerungsmittel, Fluß- und Glasurmittel). Der Charakter der aus dem Ton herzustellenden Erzeugnisse wird

nicht nur durch die Eigenart des Tones, sondern auch durch den Zusatz unbildsamer Stoffe anorganischer und organischer Art beeinflußt.

Verbrennliche Stoffe wie Sägemehl, Kohlengrus u. dgl. dienen zur Auflockerung des Gefüges und zur Verminderung des Gewichtes der Tonwarenerzeugnisse (porositätsfördernde Stoffe); gebrannter und zerkleinerter schwer schmelzbarer Schieferton, gebrannte Tonerde, Korund, Chromoxyd, Zirkonoxyd u. a. erhöhen den *Schmelzp.* der Erzeugnisse; Kalkspat, Eisensilicate und Feldspat dienen als Flußmittel zur Erniedrigung des *Schmelzp.*, Feldspat und Knochenasche zur Erhöhung der Durchscheinbarkeit des Porzellans; färbende Metalloxyde und Erden (Färbemittel) werden zur Hervorbringung bestimmter Brennfarben benutzt. Zugleich können diese Zuschläge je nach der Höhe des Brandes einesteils die mechanische Festigkeit und Härte, andererseits die Elastizität und Temperaturwechselbeständigkeit, ferner die Durchschlagsfestigkeit bei elektrischer Beanspruchung der Erzeugnisse steigern oder verringern.

A. Plastische Rohstoffe (Kaolin und Ton).

1. Entstehung. Kaolin und Ton haben bei der Bildung der Erdoberfläche nicht mitgewirkt, sondern sind erst später aus feldspatigen Urgesteinen (Granit, Gneis, Porphyr) durch Zersetzung entstanden. Unter der Bezeichnung Ton faßt man alle jene durch Zersetzung feldspatiger Gesteine entstandenen mineralischen Erden zusammen, die, in mehr oder weniger feuchtem Zustande durch ihre Bildsamkeit geformt, beim Trocknen ihre Gestalt behalten und beim Brennen erhärten. An der Zusammensetzung der Rohkaoline sind Reste von Quarz und Feldspat des unzersetzten und unverwitterten Urgesteins mehr oder weniger beteiligt. Der durch die Verwitterung aufgeschlossene Teil besteht im wesentlichen aus Tonerdehydrosilicat ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$), Tonsubstanz genannt. Während die Rohkaoline, soweit sie noch an Ort und Stelle ihrer Umbildung liegen, oft noch die Struktur des Muttergesteins erkennen lassen, sind die Tone dagegen fast stets umgelagert und hierbei durch Einschlämmung fremder Stoffe (Kalk, Gips, Schwefelkies, Eisenverbindungen, Kohle u. s. w.) in chemischer und physikalischer Hinsicht stark verändert; auch enthalten sie Verwitterungsprodukte nichtkaolinischer Natur.

Die Art der Entstehung der Kaoline und Tone aus dem Feldspat und aus diesem verwandten Gesteinen ist umstritten und wird auf Verwitterung, Pneumatolyse und Einwirkung von Moorwasser zurückgeführt. Während die reine Verwitterung feldspatigen Urgesteines durch Zersetzung infolge atmosphärischer Einflüsse (J. GINSBURG), von der Oberfläche ausgehend, durch Niederschlagwasser und Kohlendioxyd unter Mitwirkung von Wärme und Kälte vor sich geht, kann die Kaolinisierung auch von unten her durch Pneumatolyse, worauf zuerst G. FORCHHAMMER hingewiesen hat, aus dem Erdinnern durch Spalten unter Einwirkung von heißen Lösungen und Dämpfen, unter denen die wichtigste Rolle wohl Fluor, Borsäure und vielleicht auch schweflige Säure gespielt haben, hervorgerufen sein (RÖSLER, WEINSCHENK). Die an vielen Orten einsetzende Mitwirkung von Moorwasser und Humussäure wird nachgewiesen von SENFT, RAMANN und STAHL.

Nach dem heutigen Stande der Beurteilung der Kaolinbildung wird man in der Mehrzahl der Fälle als bewiesen gelten lassen (ROB. SCHWARZ, Über das Problem der Kaolinbildung. *Keram. Rundschau* **1924**, 538), daß die Zersetzung des Feldspats im wesentlichen durch Verwitterung von oben her vor sich gegangen ist und noch heute vor sich geht, und daß als das wirksamste chemische Agens kohlensäurehaltiges Wasser anzusehen ist. Dem steht nicht entgegen, daß der Zersetzungsvorgang manchmal auch auf Pneumatolyse, also auf postvulkanische Einwirkung von aus der Tiefe in Spalten aufsteigenden Dämpfen, Gasen und heißen Lösungen bzw. daß der Bildungsvorgang mancher Kaolinlagerstätten unter Mooren auf die Einwirkung von Moorwasser und Humussäure zurückzuführen ist (H. STREMME in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie **1917**, Bd. II, 2, S. 130 u. ff.).

Schematisch kann man sich die Kaolinisierung des Feldspats in folgender Weise vorstellen:

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	H_2O	
100 *Gew.-Tl.* Orthoklas enthalten	64,63	18,49	16,88	– %	
fortgeführt werden	43,05	–	16,88	– %	
aufgenommen werden	–	–	–	6,47 %	
es entstehen	21,58	18,49	–	6,47 %	= 46,5 Kaolin

umgerechnet auf 100 *Gew.-Tl.*: 46,3 SiO_2, 39,8 Al_2O_3, 13,9% H_2O.

Daß der Verwitterungsprozeß nicht immer zum Abschluß gelangt ist, zeigen die mehr oder weniger großen Mengen von Mineraltrümmern, welche sich in den Rohkaolinen selbst auf primärer Lagerstätte vorfinden. Auch ist der Gehalt der Kaoline an Glimmer nicht immer auf ein Vorhandensein von Urgestein zurückzuführen, sondern häufig nur als ein erstes Stadium der Zersetzung aufzufassen; denn die Umwandlung des Kalifeldspats im Kaliglimmer verläuft ähnlich derjenigen im Kaolin, und es kann bei weiterer chemischer Einwirkung und mechanischer Zerlegung der Glimmer wahrscheinlich in Kaolin übergeführt werden.

Neben dem Feldspat sind als Tonerzeuger in Betracht zu ziehen, z. B. dolomitischer Kalkstein, Hornblende, Basalt und Diorit. Die Zersetzung der beiden letzteren Gesteine führt zur Bildung von

Bauxit (Bd. I, 294), welches als ein unreines, mehr oder weniger Eisenoxydhydrat und Aluminiumsilicat enthaltendes Tonerdehydrat anzusprechen ist. Dem Kaolin nahe steht auch die Walkerde, durch Verwitterung zumeist aus Gabbro, Basalt oder anderen vulkanischen Gesteinen entstanden; nach DAMMER-TIETZE zeigt die Tonsubstanz derselben eine Zusammensetzung von $Al_2O_3 \cdot 7\,SiO_2 \cdot 12\,H_2O$ bzw. $Al_2O_3 \cdot 7\,SiO_2 \cdot 16\,H_2O$. Laterit enthält Kaolin mitunter in bedeutender Menge und ist daneben reich an Hydraten von Tonerde und Eisenoxyd. Ein Sand und Feldspat enthaltendes Verwitterungsprodukt ist das Steinmark (*Sprechsaal* 1894, 985) oder Thüringische Mark mit durchschnittlich 47% SiO_2, 39% Al_2O_3 und 14% H_2O.

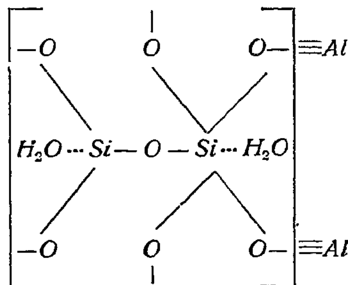
Ob der bei der Verwitterung der feldspatigen Gesteine entstehende Ton weißer Kaolin oder ockergelber gemeiner Ton oder auch Lehm ist, hängt nach SENFT (F. SENFT, Fels und Erdboden. München 1876, 196 ff. in der Sammlung, Die Naturkräfte XVII und DOELTER, Mineralchemie **1917**, II, 2, S. 133) einerseits von der Art der Verwitterung ab, andererseits von der Menge ihres Gehaltes an Glimmer und Hornblende. Verwittern diese Gesteine unter Abhaltung des Sauerstoffs oder unter dem ungehemmten Einfluß von Kohlendioxyd oder ammoniakhaltigem Wasser – z. B. wenn eine Gesteinsoberfläche eine starke Decke von verwesenden Pflanzenabfällen besitzt –, dann wird alles in dem Urgestein enthaltene Eisenoxydul in doppeltkohlensaures Eisenoxydul umgewandelt und vom Wasser ausgelaugt. Dem sich entwickelnden Ton werden demgemäß alle Beimengungen von Eisenoxydul entzogen, so daß der Ton rein weiß erscheint; werden ihm nun weiter durch kohlensaures Wasser allmählich alle Salze der Alkalien entzogen, so bildet sich zuletzt reines Tonerdehydrosilicat, d. h. Kaolin. Geht dagegen die Verwitterung der Feldspatgesteine, des Glimmers, der Hornblende u. s. w. unter vollem Zutritt der Luft, also von Sauerstoff, vor sich, so wird das gesamte Eisenoxydul in unlösliches Eisenoxydhydrat umgewandelt, welches sich nun mit dem entstehenden Ton mischt und ihn in ockergelben gemeinen Ton umwandelt, mit welchem sich dann aber auch noch die aus dem Glimmer und dem Hornblendegehalt entstehenden Verwitterungsprodukte mischen. Dabei sind für die Kaolinbildung (FIEBELKORN) besonders geeignet Granit, Quarz bzw. Feldspatporphyr und Trachyt; dagegen sind Biotit und Hornblende als Tonbildner zu betrachten.

Durch die Umlagerung auf zweite oder dritte Stelle erfahren sowohl die Kaoline wie die Tone durch Zwischenlagerungen von Sand, Kies und organischen Substanzen häufig eine neue Aufbereitung und Schichtung, verbunden mit chemischen Umbildungen, die sich vollziehen können beispielsweise durch Einsickerung von Gipslösungen, welche das durch die Verwitterung in den Tonen gebildete doppeltkohlensaure Eisenoxydul unter Bildung von kohlensaurem Kalk in schwefelsaures Eisenoxydul verwandeln, das dann durch organische Stoffe zu Schwefeleisen reduziert wird, während der freiwerdende Sauerstoff aus den dem Ton beigemengten organischen Gebilden wieder Kohlendioxyd bildet. Auch kann die beim Verwitterungsprozeß gelöste, aber oft nur auf kurze Entfernung fortgeführte Kieselsäure sich wieder zusammenballen und zu Gängen von Opal, Chalcedon, Quarz oder Hornstein Veranlassung geben. Endlich können durch die Fortführung des Verwitterungsproduktes von der ursprünglichen Bildungsstätte durch Wasser oder Wind auf seinem Weg zu einer neuen Lagerstätte fremde Stoffe anorganischer sowie organischer Natur aufgenommen und die Tone dadurch stark verunreinigt werden, wobei auch nach den verschiedenen Perioden Produkte von verschiedenartiger Beschaffenheit durch- und untereinander geschichtet werden Von besonderem Einfluß ist der durch übergelagerte Schichten ausgeübte Druck, der eine erhebliche Verdichtung auf das Verwitterungsprodukt ausübt. So ist die Härte der Schiefertone als das Ergebnis des ungeheuren Druckes der überlagernden Kohlenschichten anzusehen, unter dem ihre Bildung vor sich gegangen ist.

Unter Berücksichtigung aller dieser Eigenarten und Artverschiedenheiten weichen die Tone in ihren Eigenschaften so stark voneinander ab, daß bei der Herstellung von Tonwarenerzeugnissen fast jeder Ton individuell behandelt werden muß.

2. *Eigenschaften. a)* Konstitution. Während der Kaolin von älteren Forschern als ein Tonerdehydrosilicat, d. h. als ein Tonerdesalz der Kieselsäure angesehen wurde, sprechen W. PUKALL, W. VERNADSKY, S. GLINKA, A. GINSBERG, H. STREMME und ST. J. THUGUTT (vgl. DOELTER, Mineralchemie 1917, Bd. II, 2, S. 85) den Kaolin als freie Alumo- oder Tonkieselsäure bzw. Kaolinsäure an.

Die geringe Angreifbarkeit des Kaolins durch Salzsäure, Salpeter- oder Essigsäure beweist, daß eine Bindung zwischen Tonerde und Kieselsäure vorhanden ist. Daraus, daß Schwefelsäure und Alkali den Kaolin gleichmäßig fortschreitend und nicht in Abteilungen zersetzen, schließen J. W. MELLOR und A. D. HOLDCROFT, daß den einzelnen Gruppen eine symmetrische Stellung im *Mol.* zukommt. Direkte Salze dieser schwer reagierenden Säuren mit „Basen“ sind noch nicht bekanntgeworden. G. A. KALL gibt dem Koalin nebenstehende Formel (Berichte der DKG 1926, S. 38).



Die 2 Wassermoleküle des Kaolins befinden sich im Komplex und können nur unter Zerstörung des Gesamtkomplexes entfernt werden, wie es geschieht beim Erhitzen des Körpers über 570° oder beim Zersetzen des Kaolins mit Schwefelsäure.

Nach MELLOR (Communications from the Clay and Pottery Laboratory Stoke on Trent. **1917**, 73) hat man zwei Formen der Tonsubstanz zu unterscheiden, eine krystalline, den Kaolinit, und eine amorphe, kolloide Form, welche er Clayit nennt; diese letztere

hält er für das vorherrschende Mineral der Tone, obwohl er in diesen auch die Anwesenheit von Kaolinit annimmt.

b) Verhalten beim Trocknen und Brennen. Nach ARON (Notizblatt 9, 167; 11, 120) gibt ein aus Tonerdehydrosilicat hergestellter Teig unter Volumverminderung das Wasser in 3 Abschnitten ab; schon vor völliger Trockenheit hört er auf, sein Volumen zu verringern, zu „schwinden", und der Endpunkt der Schwindung (Schwindungsgrenze) liegt für ein und denselben Ton an einer genau bestimmten Stelle. Das bis dahin abgegebene Wasser bezeichnet man als Schwindungswasser, dagegen das bei weiterer Erhitzung auf 130° verdampfende und Poren zurücklassende Wasser als Porenwasser.

Diese eigenartige Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß bei Erreichung einer gewissen Temperatur die die Tonteilchen umgebenden Gelschichten schrumpfen; nach beendeter Schrumpfung hört die Schwindung auf, und es entweicht das Porenwasser. Bei weiterer Erwärmung beginnt die Abnahme der Plastizität, die bei Erreichung höherer Temperaturen restlos verlorengeht. Nur solange die kolloiden Oberflächenschichten noch vorhanden sind, kann durch erneute Wasserzufuhr der plastische Zustand wieder erworben werden. Nach Zerstörung der Gelhaut entweicht das chemisch gebundene Wasser, dessen Austreibung oberhalb 500° erfolgt und zwischen etwa 700 und 900° beendet ist; der Ton hat die Fähigkeit verloren, mit der flüssigen Phase wieder eine plastische Masse zu bilden. Durch die Zersetzung der Tonerdesubstanz tritt eine Entfestigung der Masse ein, die im allgemeinen bis 750° zunimmt. Von dieser Temperatur an findet wieder eine Zunahme der Festigkeit statt. Nach EITEL tritt bei 575° nicht ein völliger Zerfall des Kieselsäure-Tonerde-Hydrates ein, sondern es bildet sich ein Durchgangsstadium von wasserfreiem Kaolin (β- und α-Kaolin). Ist die Gesamtmenge des chemisch gebundenen Wassers entwichen, so ist der Ton hart und klingend geworden; er hat eine bestimmte Brennfarbe angenommen und zerfällt nicht mehr in Wasser. Unterhalb der Erweichungstemperatur des Kaolins tritt bei 1350° Sillimanit- bzw. Mullitbildung (Sillimanit = $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; Mullit = $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) auf, die zu einer Wiedervereinigung eines Teiles der frei gewordenen Kieselsäure mit der Tonerde führt.

c) Plastizität. Die Plastizität der Tone, welche in engem Zusammenhang mit ihrer Bindekraft steht, wirkt sich in der Weise aus, daß Ton, mit Wasser angemacht, sich verformen läßt und unplastische, pulvrige oder grobkörnige Bestandteile in sich aufzunehmen und nach dem Trocknen unter Beibehaltung der Form ein Ganzes von größerer oder geringerer Festigkeit zu bilden vermag.

Je nach dem Grade der Plastizität sind die Tone stark oder schwach schwindend und stark oder wenig bindend, leicht oder langsam trocknend oder, wie man in der Praxis sagt, mager, kurz, fett oder schleimig. Während die Kaoline nur eine geringe Bindekraft haben und beim Trocknen an der Luft und bei niederem Brenngrade nur wenig zusammenschrumpfen, besitzen die fetten Tone eine große Bindefähigkeit und eine bedeutende Schwindung; auch vollenden sie in höherer Hitze ihre Schwindung viel schneller als die Kaoline, bei denen sich die Schwindung im allgemeinen langsamer und über eine größere Temperaturspanne vollzieht. Je plastischer ein Ton ist, umsomehr Wasser vermag er aufzunehmen; hat die Wasseraufnahme ihr Ende erreicht, so tritt infolge Kolloidwirkung die sog. „Wassersteife" ein, die besonders fette Tone zum Abdichten von Wasseradern oder von Wasserbehältern geeignet macht.

Zur Klärung der Ursachen der Plastizität sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden; als einer der ersten führt SCHLOESING sie auf die kolloide Natur der Tone zurück. Nach KLIPPELER (Über die Bildsamkeit der Tone. *Keram. Rdsch.* 1927, 157) wird die Bildsamkeit durch einen möglichst hohen Gehalt an feinsten Teilchen, die kolloide Lösungen bilden können, gesteigert; dann kommen „schleimige Stoffe", welche sich aus dem bei der Fortführung des Tones zu einer neuen Lagerstätte wirksamen Wasser niedergeschlagen haben und beim Übereinandergleiten der einzelnen Tonblättchen wie Schmiermittel wirken und der Masse einen gewissen Zusammenhalt geben. Nach RIEKE (Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, von SINGER, 1923, 83) spielen neben den Stoffen im kolloiden Zustande sowohl die Molekularanziehung zwischen den Tonteilchen und dem Wasser als auch die blättchenförmigen Tonteilchen selbst in ihrer außerordentlichen Feinheit, Weichheit und Nachgiebigkeit, endlich die durch eine poröse, schwammartige Struktur bedingte große Oberflächenentwicklung, die das Verhalten der Tonteilchen den ebenfalls durch ihre außerordentlich große Oberfläche ausgezeichneten Kolloiden nähert, eine Rolle. Immer setzt die Plastizität das gleichzeitige Auftreten zweier verschiedener Phasen in der Tonmasse, der festen und der flüssigen, voraus (COHN, Das Auftreten des plastischen Zustandes. *Keram. Rdsch.* 1928, 873). Je länger die flüssige Phase auf die feste einwirkt, umso plastischer wird die Masse; es ist bekannt, daß durch längere Lagerung („Alterung" oder „Mauken") die keramischen Massen für die Verformung geeigneter werden infolge weitgehender Homogenisierung und Bildung kolloider Oberflächenschichten auf den Einzelteilchen.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Sauren oder Alkalien Wird der Ton mit Saure angefeuchtet (SINGER, Das Steinzeug, **1929**, 28), so werden die kolloiden Bestandteile zunachst durch die Saure geflockt und umhullen die nichtkolloiden kornigeren und ungelosten Bestandteile Mit einer derartigen Hulle umgeben, setzen sie dem Aufeinandergleiten und damit der Verformung geringeren Widerstand entgegen Gleichzeitig vermogen aber die neugebildeten gelartigen Schichten ihrer Natur entsprechend unter fortschreitender Wasseraufnahme zu quellen, so daß das Anmachewasser schnell aufgesogen wird und eine scheinbare Austrocknung des Materials stattfindet Die weitere Verformung erfordert dementsprechend auch eine weitere Wasserzugabe, bis die Gelschichten ihr erhohtes Quellungsmaximum erreicht haben. Dagegen werden bei Zugabe von Alkalien zum Ton die kolloiden Tonteilchen in eine kolloide Losung gebracht, die ganze Masse verflussigt sich Von diesem Einfluß wird bei der Herstellung von Gießschlickern Gebrauch gemacht Die im Anmachewasser gelosten und sich losenden Salze wirken je nach ihrer Beschaffenheit quellungsfordernd oder -hemmend Experimentell hat schon SEGER dieses Verhalten der Tone 1891 nachgewiesen (SEGERS Schriften, 1908, S 590)

Der Praktiker beurteilt die Plastizitat nach der Große der bei der Lufttrocknung sowie beim Brennen des Tones eintretenden Schwindung, ferner nach der Bindekraft bei Zusatz von Magerungsstoffen sowie nach der Festigkeit des getrockneten Erzeugnisses Je plastischer die Tonmasse ist, umso langsamer und gleichmaßiger muß der Trockenprozeß geleitet werden Da die Wasserverdunstung von der Oberflache her nach dem Innern zu vor sich geht und die Schwindung der Wasserverdunstung entsprechend erfolgt, so verengen sich bei zu rascher Trocknung die Capillaren des Tonkorpers an der Oberflache zu schnell und verhindern die Wasserverdunstung aus seinem Innern; infolgedessen tritt Verziehen des Formlings, ja sogar Zersprengen und Zerreißen ein, da aus dem Innern der Wasserdampf nicht schnell genug entweichen kann Andererseits nimmt der Ton, je plastischer er ist, umso schwerer Wasser auf, und aus der Beobachtung, wie lange eine in Wasser gelegte Tonkugel braucht, um zu zerfallen, kann man auf den Grad der Plastizitat schließen.

d) Verunreinigungen, Ausblühungen, Sintern und Schmelzen, Brennfarbe. Je nach dem Grade und der Art der Verunreinigung entstehen aus dem schwer schmelzbaren Ton leichter schmelzbare Gebilde. Besonders beachtenswert ist der Gehalt an löslichen Salzen, welche von dem Tonschlamm mitniedergerissen, bei der Verdunstung des Wassers an die Oberfläche der Tonwaren gelangen und namentlich an den Kanten Ausblühungen verursachen. Als solche kommen in Betracht die Sulfate des Calciums, Magnesiums und der Alkalien, ferner vanadin- und molybdansaure Salze. Fein verteilter Schwefelkies kann sich bei längerer Lagerung des Tones im Freien zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydieren, das infolge seiner Löslichkeit ebenfalls zu Verfärbungen der Oberfläche Veranlassung gibt. Kalkreiche Tone eignen sich für die Herstellung dicht gebrannter gesinterter Erzeugnisse wenig, da durch einen hohen Kalkgehalt der Sinterungs- und Schmelzpunkt des Tones nahe zusammenrücken. Für sintergebrannte Tonwarenerzeugnisse wählt man daher feldspatreiche oder eisenoxydhaltige, möglichst kalkarme, tonerdereiche Massen.

Von der Menge und der Art der Verunreinigungen abhängig ist auch die Brennfarbe der Erzeugnisse. Eine weiße Brennfarbe erzielt man nur mit eisenarmen Kaolinen oder Tonen, gelbe, rote oder schwarze Brennfarben erfordern einen mehr oder weniger großen Gehalt an Eisenverbindungen bzw. anderen färbenden Mineralien und variieren je nach Brennhöhe und Zusammensetzung der Feuergase (Oxydation bzw. Reduktion).

3. Einteilung und Vorkommen. Wir unterscheiden folgende Arten der mit dem Sammelbegriff Ton bezeichneten Verwitterungsprodukte.

Kaolin. In Deutschland bildeten sich die allerbesten Kaolinlager da (DIENEMANN, Die geologischen Ursachen und Verbreitung der wichtigsten deutschen Kaolin- und Tonvorkommen, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1928**, 507), wo in der Tertiärzeit feldspatreiche Gesteine, besonders Granit und Porphyr, zutage traten und der Verwitterung unterlagen.

Wahrend sich die reinsten Rohkaoline noch an dem ursprunglichen Ort ihres Entstehens befinden, zeigen diejenigen Verwitterungsprodukte, die infolge einsetzender Gebirgsbewegungen und Veranderung der Oberflache – Seen und Flußbildung – vom ursprünglichen Ort ihrer Entstehung weggeschwemmt wurden und sich in kleineren oder großeren Sußwasserseen ablagerten, wertvolle Tonlager. Viel weniger rein sind die im Meerwasser abgelagerten, auf 3 oder 4 Lagerstatte abgesetzten Tone, die hierbei mehrfachen Umlagerungen unterworfen waren und nur als Ziegel- oder Topfertone in Betracht kommen.

Wegen seiner weißen Farbe, die auch beim Brennen bestehen bleibt, und vermoge seiner Schwerschmelzbarkeit ist der Kaolin der wichtigste Bestandteil für die

hochwertigen Erzeugnisse der Keramik, Porzellan und Steingut. In noch ausgedehnterem Maße wird er als Füllstoff für die Herstellung von Kunstdruckpapier benutzt, während die dem Kaolin verwandte Walkerde wegen ihrer Fähigkeit, organische, basische Farbstoffe zu adsorbieren, in der Färberei zum Walken der Gewebe, zum Bleichen und in der Ölraffinerie Verwendung findet.

Ton. Die größte Mannigfaltigkeit hinsichtlich ihrer Entstehung und demgemäß in ihren Eigenschaften und Arten zeigen diejenigen Rohstoffe, welche wir zum Unterschied von Kaolin als „Ton" bezeichnen. Sie umfassen alle tonigen Gebilde vom Schieferton abwärts bis zum Töpfer- und Ziegelton und Tonmergel.

Sie befinden sich nicht mehr an der Stätte ihres Entstehens, sondern sind mehrfachen Umlagerungen unterworfen gewesen, so daß sie ihre Zusammensetzung völlig gewandelt haben. Dazu kommt, daß bei der Ablagerung im Meere infolge des Elektrolytgehaltes des Meerwassers ein schnelles Absetzen erfolgt und die feinverteilten Suspensionen und Verunreinigungen, wie z. B. kohlensaurer Kalk und Sand, oft gleichzeitig mit niedergerissen werden, so daß im letzteren Falle nur unreine Tone entstehen konnten, während bei einer Ablagerung in Süßwasser, die nur langsam vor sich geht, der Sand schnell zu Boden fällt, der Ton dagegen lange Zeit suspendiert bleibt, so daß hochwertige und reinste Tone entstehen. Zu den schwer schmelzbaren Ablagerungen gehören neben dem Kaolin die reinen Steinkohlentone und plastischen Braunkohlentone, während die Töpfertone und die erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalk enthaltenden Ziegeltone von geringerer Schwerflüssigkeit sind. Hierher gehören auch Löß, Lehm, Letten und Tonmergel.

SEGER (SEGER, Ges. Schriften, 1908, 87) teilt die Tone nach der Brennfarbe ein in:

a) Tonerdereiche und eisenarme Tone. Diese brennen sich weiß oder kaum merklich gefärbt. Hierher gehören die Kaoline, Pfeifen- und Steinguttone.

b) Tonerdereiche und mäßig eisenhaltige Tone; sie werden beim Brennen blaßgelb bis lederbraun. Hierher gehören die plastischen Tone der Braunkohlenformation mit 20—30% Tonerde und 1—6% Eisenoxyd (Senftenberg, Neuwied u. s. w.)

c) Tonerdearme und eisenreiche Tone; sie brennen sich rot, bei gesteigerter Temperatur violettrot und schließlich blauschwarz. Hierher gehören die besseren rotbrennenden Ziegeltone (Rathenow, Oldenburg).

d) Tonerdearme, eisen- und kalkreiche Tone. Hierher gehören die sich gelbbrennenden Ziegelerden oder Tonmergel. Bei höherer Temperatur tritt der Kalk in chemische Aktion; die Farbe wird gelblichweiß, bei Sinterung gelbgrün oder grün und bei völliger Schmelzung dunkelgrün bis schwarz.

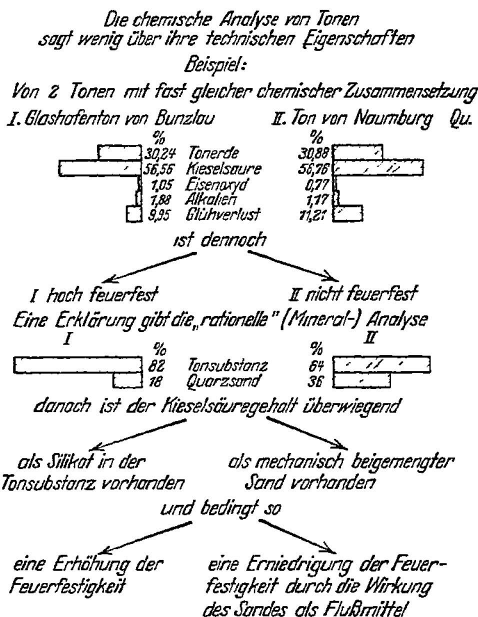
4. *Die Gewinnung der Tone.* Sie richtet sich im wesentlichen nach der Art des Vorkommens und geschieht entweder im Tagebau oder im bergmännischen Betrieb. Im letzteren werden die Tone der Steinkohlenformation zusammen mit den Kohlen gewonnen, z. B. in Waldenburg und Neurode in Schlesien. Auch der Kaolin zu Aue sowie in Zettlitz wird im Stollenbau gewonnen, während z. B. der Saarauer Kaolin und die Kaoline von Halle im offenen Tagebau gefördert werden. Der Tagebau erfolgt terrassenförmig in einzelnen „Strossen", deren Böschung nicht steiler als 45° sein darf, durch Sprengung, durch Hacke und Spaten, durch Bagger oder durch Preßlufthämmer. Wo eine Trennung einzelner Schichten in senkrechter Lage nicht nötig ist, schält man das Tonlager durch kastenartige Schraper ab, um Menschenkraft durch Maschinen zu ersetzen. Beim Baggern wird das Tonlager in einer einzigen schräg angelegten Terrasse entweder durch Löffel- oder Eimerkettenbagger oder durch Tonfräser abgeschält. Voraussetzung für die Tongewinnung durch Baggern ist eine gewisse Gleichmäßigkeit des Tonlagers. Zuweilen geschieht die Tonförderung auch unter Wasser durch Greifbagger.

Prüfung der Tone. Zur Feststellung der Verarbeitbarkeit der Tone für die verschiedenen Erzeugnisse reicht die chemische Analyse, die wohl Aufschluß gibt über den Gehalt des Tones an SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, H_2O, CO_2 und organische Substanz, nicht aber über den Quarz-, Feldspat- und Glimmergehalt, nicht aus. Um sich ein Urteil über die Verwendung des Tones zu bilden, ist es erforderlich, auch den Grad der Bildsamkeit (Plastizität), des Bindevermögens, der Wassersaugekraft, des Verhaltens beim Trocknen und Brennen, die Korngröße der unplastischen Beimengungen, die Brennfarbe, Sinterung und Schwerschmelzbarkeit (Feuerfestigkeit) zu ermitteln.

Wie verschieden Tone von fast gleicher chemischer Zusammensetzung hinsichtlich des Gehaltes an Einzelbestandteilen sein können, zeigt nebenstehendes Schema aus DIENEMANN, „Die nutzbaren Gesteine Deutschlands", 1928.

Deshalb ist die chemische Analyse im wesentlichen nur von Wert für die Beurteilung der reinen Tone und Kaoline, und sie muß ergänzt werden durch die rationelle Analyse (Bestimmung des Tonsubstanz-, Quarz- und Feldspatgehaltes), durch die Ermittlung auswitternder löslicher Salze und durch die physikalische Untersuchung.

a) Die chemische Analyse. Sie erfolgt 1. durch Aufschluß mittels Alkalicarbonats zur Ermittlung des Gehaltes an SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO und MgO, 2. durch den Flußsäureaufschluß zur Ermittlung des Gehaltes an K_2O und Na_2O und zur Nachprüfung des Tonerde- und Eisenoxydgehaltes oder 3. durch den Aufschluß mit Calciumcarbonat und Chlorammonium. Der Gehalt an Wasser und organischen Beimengungen (Glühverlust) wird durch Ausglühen im Platintiegel auf dem Gebläse ermittelt, der Gehalt an Carbonaten entweder im Apparat von GEISSLER oder von CRAMER-BAUER festgestellt (Näheres s. BERDEL, Einfaches chemisches Praktikum, Teil III und IV, 1930; BOLLENBACH, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie, 1929; PUKALL, Grundzüge der Keramik, SEGERs Ges. Schriften und Normenblatt DIN 1061).



b) Die rationelle Analyse. Bei der rationellen Analyse wird der Ton durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, welche den Quarz (Sand) und Feldspat nicht wesentlich angreift, zerlegt. Das Tonerdehydrosilicat zersetzt sich hierbei; die Tonerde geht als schwefelsaures Aluminium in Lösung; die Kieselsäure scheidet sich ab. Ersteres kann leicht durch Auswaschen beseitigt werden; die abgeschiedene Kieselsäure wird durch abwechselndes Kochen mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Der Rückstand, welcher die gesamte Quarz- und Feldspatmenge enthält, wird geglüht und gewogen und durch Flußsäure und einige Tropfen Schwefelsäure zersetzt. Beim Verdampfen in der Platinschale bleiben die Tonerde und die Alkalien als Sulfate zurück. Diese werden in bekannter Weise getrennt und analytisch ermittelt. 1 *Gew.-Tl.* Tonerde entspricht 5,51 *Gew.-Tl.* Tonsubstanz. Wenn auch die rationelle Analyse wissenschaftlichen Anforderungen nicht entspricht, so ist ihr Ergebnis umso wertvoller für den Aufbau der Steingut-, Steinzeug- und Porzellanmassen. Glimmer und Erdalkalicarbonate müssen besonders ermittelt werden, da diese mit aufgeschlossen werden. Um den Aufschluß zu beschleunigen, schließen KALAUNER und MATEJKA den auf 575–800° gebrannten Kaolin, der bei dieser Temperatur zerfällt, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure auf, wobei die gesamte Tonerde in Lösung geht, ohne daß Feldspat und Glimmer angegriffen werden.

c) Prüfung der Tone auf lösliche Salze. Da im Ton enthaltene lösliche Salze (namentlich die Sulfate der Erdalkalien) beim Trocknen als Ausschläge auf die Oberfläche des Brenngutes gelangen und auf Ziegeln oder Terrakotten Ausblühungen verursachen, müssen Tone, welche für diese Erzeugnisse verwendet werden sollen, auf lösliche Salze untersucht werden. Zu diesem Zweck laugt man den Ton mit destilliertem Wasser aus, bestimmt in der abfiltrierten und eingedampften Lösung Menge und Art der Salze und setzt danach die zu ihrer Ausfällung erforderliche Menge an Bariumcarbonat bzw. Chlorid zu, um die Salze unlöslich zu machen. Vanadate können durch reduzierendes Brennen bis zur Sinterung (SEGERs Ges. Schriften 1908, 307) in unlösliches Vanadiumoxydul übergeführt werden.

d) Physikalische Untersuchung zur Ermittelung der Plastizität des Tones. Die physikalische Untersuchung der Tone bezweckt die Ermittlung ihrer bestmöglichen Verarbeitungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Plastizität. Um die Größe der Plastizität der Tone zu ermitteln, kommt im wesentlichen in Betracht die Bestimmung des Anmachewassers, der Schwindung, der Verarbeitbarkeit, des Bindevermögens und der Biegefestigkeit.

Zur Herstellung einer knetbaren Masse bedürfen die verschiedenen Tone eines mehr oder weniger großen Zusatzes von Wasser. Je geringer die benötigte Menge Anmachewasser ist, desto kürzer ist die Trockenzeit, die Trockenschwindung und desto geringer die Gefahr des Reißens und Verziehens großer Formlinge. Man ermittelt die erforderliche Wassermenge aus der Gewichtsdifferenz der formgerechten Masse bei Zimmertemperatur und nach dem Trocknen bei 110° bis zu konstantem Gewicht. KNUTH (Wifa-Berichte, Mai 1928) ermittelt den erforderlichen Wassergehalt aus 3 Proben nach dem Zustand: 1. bei welchem der Ton noch eben an den Händen klebt, 2. bei welchem der Ton nicht mehr klebt, 3. bei welchem der Ton eben noch knetbar ist Die mittlere Probe gilt als handgerecht. In der feuerfesten Industrie gelten diejenigen Bindetone als die besten, die bei möglichst hohem Bindevermögen einen möglichst geringen Prozentsatz an Anmachewasser erfordern.

Apparativ ermittelt OLSCHEWSKI den Zustand unter Verwendung seines Plastizitätsmessers (diesen und die nachfolgenden Apparate, Siebe und Öfen liefert das CHEM. LABORATORIUM FÜR TONINDUSTRIE, Berlin NW 21), indem er einen metallenen Hohlzylinder von geringer Wandstärke

in die in eine Achterform, wie sie bei der Zementprüfung verwendet wird, gestrichene plastische Tonmasse bis zu einer gewissen Tiefe eindrückt (Abb. 2). Der an einem kurzen Hebelarm angebrachte Zeiger zeigt an, wie tief in der Zeiteinheit unter gleichbleibender Belastung der Hohlzylinder in die plastische Tonmasse eindringt. COHN (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1929**, 245) ermittelt die zweckmäßigste Verarbeitbarkeit, indem er eine dem menschlichen Daumen nachgebildete Platte oder eine Kugel durch Belastung in die formgerechte Masse eindrückt. Der Apparat besteht (Abb. 3) aus einer in *b* geführten Säule *a*, an der Daumenplatten oder Kugeln *c* angeschraubt werden; *d* ist die Platte zur Gewichtsbelastung, *e* der Fuß, *f* eine Skala mit Zeiger, auf der die Eindringungstiefe von *c* abgelesen wird.

MELLOR (Transactions of the Ceram. Society Stoke on Trent, **1921**, 91) läßt von oben her auf eine aus Ton

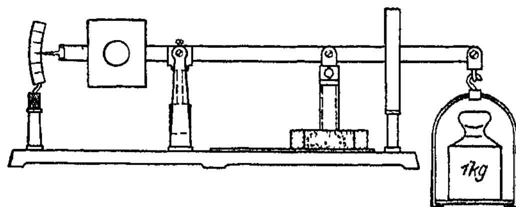


Abb. 2. Plastizitätsmesser nach OLSCHEWSKI.

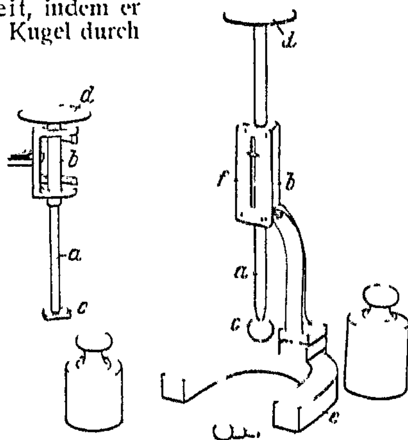


Abb. 3. Plastizitätsmesser nach W. M. COHN.

geformte Kugel einen Stempel wirken, bis die Kugel an den Rändern Risse zeigt (vgl. STARK, Die physikal.-techn. Untersuchung, *Keram. Rdsch.* **1929**, 70). Um das Bindevermögen festzustellen, benutzt man einen ähnlich dem bei der Zementprüfung verwendeten Zerreißapparat, bei welchem nur die 10fache Hebelübertragung fehlt, und ermittelt so die Zugfestigkeit oder Zerreißfestigkeit des in Achterformen geformten trockenen Tones.

Die einzelnen Prüfmethoden geben jede für sich Vergleichswerte. Da erfahrungsgemäß die Plastizität der Tone umso größer ist, je mehr diese beim Trocknen schwinden, wird erstere auch nach der Größe der Schwindung beurteilt. Ebenso ist die Kenntnis des Bindevermögens, d. h. die Fähigkeit des Tones, in plastischem Zustande bestimmte Mengen von unplastischen Magerungsmitteln in fein verteilter Form in sich aufzunehmen, sich gut formen und trocknen zu lassen und nach dem Trocknen eine Masse von genügender Festigkeit zu bilden, wertvoll für die Beurteilung der Aufnahmefähigkeit des Tones an unplastischen Stoffen. KOHL leitet die Größe des Bindevermögens von der Biegefestigkeit ab und benutzt hierzu den durch in Abb. 4 dargestellten Apparat, indem er einen Prüfstab *P* auf 2 200 *mm* auseinanderliegende Schneiden S_1 legt und durch eine auf die Mitte wirkende Schneide durch zunehmende Belastung *E* zum Durchbruch bringt. Aus allen diesen Prüfungen, welche zwar die Größe der Plastizität als solche zahlenmäßig nicht zu erfassen vermögen, sind aber dennoch folgende Grundsätze zu entnehmen:

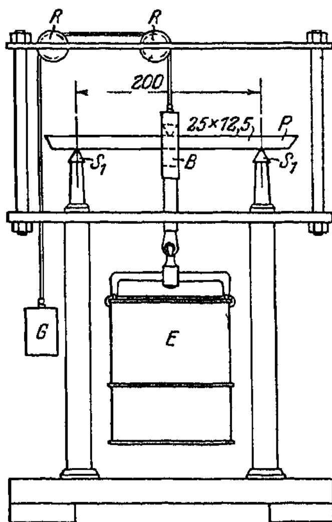


Abb. 4. Bindefähigkeitsprüfer von KOHL.

1. Stark plastische Tone nehmen im trockenen Zustande Wasser meist sehr schwer auf.

2. Durch Mauken (Alterung) läßt sich die Verarbeitbarkeit einer plastischen Masse verbessern.

3. Durch Austrocknen erreicht der Tonkörper eine gewisse Festigkeit.

4. Je plastischer ein Ton ist, umso stärker schwindet er beim Trocknen und Brennen und eine umso größere Menge feinverteilter fester unplastischer Körper kann er in sich aufnehmen und einbinden.

5. Wird ein im plastischen Zustande befindliches Material erwärmt, so verliert es bereits bei 200–250° den größten Teil seiner Plastizität, indem durch Schrumpfung der die Tonteilchen umgebenden Gelschichten der kolloide Zustand der Materie verlorengeht.

6. Wird das Erwärmen bis zur Austreibung des chemisch gebundenen Wassers (etwa 900°) getrieben, so hat der Ton seine Plastizität endgültig verloren, es besteht also nicht mehr die Möglichkeit, den Ton, in Wasser gelegt, zu einer plastischen Masse zurückzuverwandeln, weil ein bloßes Nebeneinander der festen und flüssigen Phase — ohne gegenseitige Einwirkungen — nicht zum Auftreten des plastischen Zustandes führen kann.

e) Der mechanische Aufschluß. Die Teilchenfeinheit der Materie wird ermittelt durch Absieben unter Anwendung genormter Siebe (Naß-Siebung, Trocken-Siebung) (DIN 1171), durch die Schlämmanalyse oder durch Sedimentation (s. auch HERMANN GESSNER, Die Schlämmanalyse, Bd. 10, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, 1931, Leipzig).

α) Durch die Schlammanalyse (Apparate von SCHONE bzw SCHULZE-HARKORT, *Ber Dtsch. keram Ges* **1927**, 6) zerlegt man die zu untersuchenden Tone in

1 Tonsubstanz oder Feinton bei einer Schlammgeschwindigkeit von 0,18 *mm*/Sek
2 Schluff „ „ , „ 0,7 „
3 Staubsand „ „ , „ 1,05 „
4 Feinsand (Streusand) „ „ , „ 3,0 ,
5 Grober Sand, der bei einer Schlammgeschwindigkeit von 3,0 *mm*/Sek zuruckbleibt

Von ganz besonderer Wichtigkeit fur die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Tone ist die Ermittlung der Teilchengroße der als Tonsubstanz abgeschiedenen Menge KEPPELER (*Ber Dtsch keram Ges* **1929**, 133 ff) gelang es, indem er mit Geschwindigkeiten von 0,02–0,07 bis 0,15–0,2 *mm*/Sek arbeitete, durch die Schlammanalyse die Tonsubstanz weitgehend aufzuschließen, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist

		Lothainer Ton	Lauters heimer Ton	Wildsteiner Ton	Zettlitzer Kaolin
Mit 0,2 *mm*/Sek geschlammt Toniges		85,0	75,7	94,0	94,1
	mm/Sek				
Feinere	0,02	75,5	1,7	4,2	8,2
	0,07	13 4	87,3	82,4	70,4
Fraktionierung	0,15	7,9	7,5	10,9	8,7
	0,20	3,2	3,5	2,5	2,7

KEPPELER weist darauf hin, daß die meisten Tonteilchen einen Durchmesser von 1–8 μ besitzen, zum Teil aber noch kleinere Teilchen enthalten, die in das ultramikroskopische Gebiet fallen, und daß die Form der Tonteilchen von der Kugelform stark abweicht, daß also ein und dasselbe Tonplattchen eine ganz verschiedene Fallgeschwindigkeit besitzt, je nachdem es flach oder mit der Kante voran durch das Wasser fallt Wahrend in dem Apparat von SCHONE die Druckhohe wechselt, wird in dem Schlammapparat von SCHULZE-HARKORT (Abb 5) die Druckhohe der zulaufenden Schlammflussigkeit konstant gehalten und die Schlammgeschwindigkeit durch die Weite der Dusenoffnung, welche sich am unteren Ende des aus Messing hergestellten Schlammrohres befindet, genau geregelt Das aus der Duse des Schlammrohres austretende Wasser wirbelt die in dem Schlammtrichter gesammelte Tonmilch auf und fuhrt nun den feinen Ton weg je nach der Schnelligkeit des zulaufenden Wassers Sobald aus dem am oberen Ende des Schlammtrichters befindlichen Stutzen reines H_2O ablauft, ist die Fraktion beendet, und die einzelnen erhaltenen Teile werden getrocknet und gewogen GONELL benutzt die Windsichtung zur Trennung der verschiedenen Korngroßen staubformiger unplastischer Stoffe, wahrend die Elektroosmose eine vorgeschlammte Tonmilch nach Zusatz eines Elektrolyts (Soda od dgl) durch den elektrischen Strom (vgl auch Elektroosmose, Bd **IV**, 403) zerlegt (HIRSCH, Bindeton, *Tonind-Ztg* **1924** 1155 ff) Wahrend an der herausgezogenen Anode der ausgeschiedene Ton haftet, fallen Quarz, die Mineraltrummer und ev Erzteilchen in der Flussigkeit zu Boden (Abb 6)

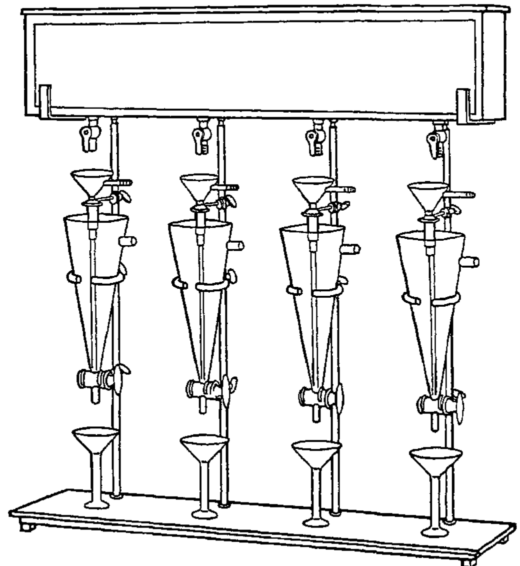


Abb 5 Schlammapparat SCHULZE HARKORT

β) Die Sedimentation Im Gegensatz zu dem Schlammverfahren, bei welchem stromendes Wasser durch allmahlich gesteigerten Druck eine Trennung der verschiedenen Korngroßen herbeifuhrt, wird durch die schon von BRONGNIART vorgeschlagene Sedimentation das Absetzen der Teilchen in ruhendem Wasser bewirkt, wobei die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen zu Boden fallen, abhangig ist von ihrer Große

Bei dem von GOLDSCHMIDT und SCHETELIG benutzten Sedimentationsapparat (Abb 7) wird die Gewichtszunahme der zu Boden fallenden Teilchen in bestimmten Zeitabschnitten mit Hilfe des Pelometers gemessen, das aus einem araometerahnlichen hohlen Glastaucher mit einer horizontalen Scheibe und einem in Millimeter eingeteilten Skalarohr besteht und so ausbalanciert ist, daß die Scheibe sich 10 *cm* unter dem Wasserspiegel befindet, wenn das Pelometer im Wasser von 15° und vom *spez Gew* 1,002 schwimmt Nach Eintauchen des Pelometers in eine aufgeschlammte, zuvor durch Siebe vom Groben befreite Tonsuspension wird die Scheibe nach und nach durch die zu Boden fallenden Partikel belastet, und das Pelometer sinkt herunter Die Tiefe der Scheibe wird auf dem Skalarohr in geeigneten Zwischenraumen abgelesen und aufnotiert Innerhalb von 24ʰ haben sich alle Teile, die großer sind als 2 μ, abgesetzt Zur Entnahme der Suspension bedient man sich

des gleichfalls in Abb. 7 dargestellten kalibrierten Rohres, das mit geöffnetem Hahn bis zur gewünschten Tiefe versenkt wird; dann wird der Hahn geschlossen, ein Löffel dicht auf das untere Ende gesetzt und die Wassersäule herausgenommen. Durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes findet man die Konzentration, da das Volumen der Wassersäule abgelesen werden kann. Auch das WIEGNERsche Rohr wird zur Ermittlung der verschiedenen Korngrößen toniger Stoffe benutzt. Durch den von KÜHL und CZERNIN konstruierten Sedimentationsapparat (*Tonind.-Ztg.* **1929**, 1247) gelang es, im Zement Korngrößen von 90 - 15 μ zu ermitteln.

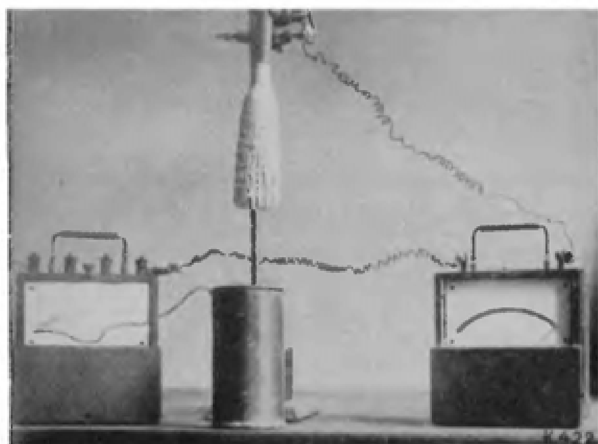


Abb. 6. Laboratoriumsapparat für die Elektroosmose.

γ) Die mikroskopische Untersuchung. Diese gestattet, das Tonige und die in dem Tonigen eingebetteten Fremdkörper (Quarz, Kreide, Gips, Schwefelkies u. s. w.) zu erkennen und aus den Dünnschliffen der gebrannten Erzeugnisse im natürlichen und polarisierten Licht festzustellen, welche chemischen und physikalischen Vorgänge sich beim Brennen der betreffenden *Masse* abgespielt haben. Aus dem mikroskopischen Befund vermögen wir den Verwitterungsbeginn und -verlauf der Gesteine aufzudecken sowie Einblick zu nehmen in die Schmelzvorgänge und Eutektika jeglicher Rohstoffe und jeglicher *Massen*, so daß Beginn und Verlauf der chemischen Reaktionen der Tonerdesilicate und ihrer Beimengungen genau ermittelt werden können.

Um den Kolloidgehalt der Tone in plastischem Zustande direkt zu bestimmen, benutzt RIEKE (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1928**, 109 ff.) die Anfärbung, welche ihm in vielen Fällen guten Aufschluß über die Glühtemperaturen und die damit zusammenhängenden Veränderungen der Stoffe gibt.

δ) Der Brennversuch. Maßgebend für die Verwendung des Tones ist der Brennversuch, der Verlauf des Dichtbrennens, die Höhe des *Schmelzp.* und die Feststellung der Brennfarbe im oxydierenden bzw. reduzierenden Feuer. Schwefelkies zeigt sich durch schwarzbrennende Pünktchen und Flecken an. Stark kalkhaltige Tone sind für die Herstellung sinternder Massen nicht geeignet, da ihr Sinterungs- und *Schmelzp.* zu dicht beieinander liegen.

Um den *Schmelzp.* der Tone und feuerfesten Erzeugnisse zu ermitteln, werden Durchschnittsproben nach Art der SK zu kleinen Pyramiden von 1 cm^2 Grundfläche und 2,5 *cm* Höhe geformt bzw. von dem betreffenden Schamottestein ein entsprechend großes Stück abgesprengt und im Vergleich mit SK in einem schwer schmelzbaren Tiegel, früher im DEVILLE-Ofen, jetzt fast ausschließlich im elektrischen Ofen (Versuchs- und Kleinbetriebsöfen der Tonindustrie **1920**, 59 ff.), der die Beobachtung der Proben während des Brennversuches gestattet, bis zum Niederschmelzen erhitzt (s. auch Feuerfestigkeitsbestimmungen, S. 76). Nur solche Tone und Erzeugnisse, welche oberhalb SK 26 schmelzen, werden als feuerfest angesehen. Die besten Kaoline, Schiefertone, Quarzite und feuerfesten Tone schmelzen bei SK 34–36, Chromit- und Magnesitsteine bzw. Erzeugnisse aus geschmolzener Tonerde (Alundum oder künstlicher Korund) oberhalb SK 36 (vgl. DIN 1063).

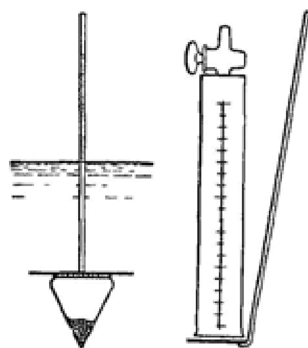


Abb. 7. Pelometer nach GOLDSCHMIDT-SCHETELIG.

B. Unplastische Rohstoffe.

Die unplastischen anorganischen oder organischen Zuschläge haben in erster Linie den Zweck, den Ton zu magern und dadurch die Trocken- und Brennschwindung zu mindern. Durch die organischen Stoffe wird gleichzeitig die Porosität erhöht und das Gewicht verringert; durch die anorganischen Magerungsmittel wird die Brennfarbe, die Sinterung und die Schwerschmelzbarkeit erhöht oder verringert. Je feinkörniger die anorganischen Zuschläge sind, desto energischer wirken sie sich aus.

1. Anorganische Magerungsmittel. a) Kieselsäure. Sie wird in Form von Quarzit, Quarzsand, Sandstein, Hornstein, Feuerstein, Kieselsinter oder Infusorienerde angewendet.

Reiner Quarz brennt sich weiß, eisenhaltiger in oxydierendem Feuer gelblich bis braun; ein Schwefelkiesgehalt macht sich durch Bildung schwarzbrauner Schlacke bemerkbar. Da sich die Kieselsäure beim Glühen ausdehnt (wächst) und hiermit häufig eine Lockerung des Gefüges verbunden

ist, so ist z. B. für die Herstellung von Silicasteinen nicht jeder Quarzit geeignet, da durch die Volumenvermehrung des Steines beim Erhitzen die Standfestigkeit der Öfen leidet. Die Volumenvergrößerung ist auf die Umwandlung des Quarzes in Tridymit und Cristobalit zurückzuführen (s. feuerfeste Erzeugnisse, S. 84). Während reiner Quarz seine Viscosität erst über 1600° verändert, schmilzt er in feinkörnigem Gemenge mit Kaolin oder Ton bei weit niederer Temperatur. Nach Untersuchungen von HECHT (*Tonind.-Ztg.* 1888, 73) wirkt staubfeiner reiner Quarzsand in zunehmender Menge auf reinen Kaolin verflüssigend, bis das Mischungsverhältnis $1\,Al_2O_3 \cdot 17\,SiO_2$ erreicht ist (vgl. auch E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 370). Bei weiter steigendem Kieselsäuregehalt wächst dagegen die Feuerbeständigkeit wieder. Die amorphe Kieselsäure (Kieselsinter, Infusorienerde) wirkt auf die Tone leichter verflüssigend als die krystallisierte oder krystallinische Kieselsäure. Der in der Ziegelfabrikation zur Magerung benutzte Sand hat die Aufgabe, die fetten Tone gegen das Trocknen und Brennen weniger empfindlich zu machen; ein Sandüberschuß nimmt den Erzeugnissen die Dichtigkeit und Zähigkeit.

b) Schamotte und gebrannte Tonmasse. Schamotte wird hergestellt durch Zerkleinern (Kollern) von gebranntem Ton, Tonschiefer oder tonigen Massen.

Zweckdienlich erfolgt das Brennen bei so hoher Temperatur, daß eine abermalige Beanspruchung im Betrieb durch Brennen keine weitere Schwindung veranlaßt. In der Feinkeramik werden häufig unglasierte gebrannte Abfallmassen zu griesfeinem oder staubfeinem Mehl gemahlen und als Zusatz zur Verringerung der Trocken- und Brennschwindung bei Herstellung größerer Stücke benutzt. Auch in der Platten- und Terrakottenfabrikation, in der Steinzeugrohr-, Ofenkachel- und Ziegelindustrie wird an Stelle von Sand als Magerungsmittel gerne gebranntes Tonmehl verwendet, da die mit diesem gemagerten Massen weniger spröde sind als die sandhaltigen Mischungen.

c) Feldspat, Cornish-Stone, Pegmatit und Pechstein dienen infolge ihres Alkaligehalts als Flußmittel.

In den Porzellanmassen fördert der Feldspat bei genügend hohem Brande die Durchscheinbarkeit des Porzellans, in den Steingutmassen die Härte des Scherbens. Außerdem dienen diese Mineralien zur Herstellung von Glasuren und Farben.

d) Calciumcarbonat wird in Form von Marmor, Kalkspat, Kalkstein, Kreide und Mergel bei der Herstellung von Massen und Glasuren verwendet.

In geringer Menge können sie, sofern sie sich völlig fleckenlos weiß brennen, den Porzellanmassen zugesetzt werden, um die Garbrandtemperatur zu erniedrigen; in Steingut- und Fayencemassen, die meist größere Mengen von Calciumcarbonat enthalten, wirken sie verfestigend auf den Scherben. Selten wird an Stelle von kohlensaurem Calcium Gips benutzt, da die erst bei höherer Temperatur restlos entweichende Schwefelsäure in leicht sinternden Massen zu Aufblähungen Veranlassung gibt; dagegen ist die Verwendung von Gips für die Herstellung von Glasuren gebräuchlicher.

e) Phosphorsaures Calcium wird als Apatit oder in Gestalt von weiß gebrannter Knochenasche zur Herstellung von Knochen- und Frittenporzellan sowie zur Herstellung von Glasuren benutzt.

f) Glasfritten und Eisenschlacken. Erstere dienen zur Herstellung von Fritten- und anderen Weichporzellanen, letztere als Sinterungsmittel in Klinkern.

g) Bauxit, Korund, gebrannte Tonerde erhöhen die Feuerfestigkeit der Schamotteziegel, ersterer aber nur, sofern diese kieselsäure- und eisenarm sind und einen hohen Tonerdehydratgehalt besitzen. Erfolgreicher wirken Korund und hochgebrannte Tonerdemischungen bzw. Siliciumcarbid (Carborundum), Zirkonerde, Borstickstoff sowie die Oxyde des Thors, Berylliums und Yttriums.

2. *Organische Magerungsmittel.* Diese dienen entweder zur Erhöhung der Luftdurchlässigkeit bzw. zur Erzeugung von Leichtwaren oder, sofern sie schwer verbrennlich sind, zur Verlangsamung des Schmelzprozesses der Tonwaren.

a) Sägespäne, Holzkohle, Torf, Kohlengrus, Teer werden in ausgedehntem Maße zur Herstellung leichter Ziegel für nichttragende Wände, Balkons u. dgl. oder als Zusatz zu Wärmeschutzkörpern verwendet. Massen für Filtrierapparate werden mit Kohlenstaub oder Mehl versetzt.

b) Graphit. Für die Metallurgie werden aus mit Ton gemengtem, blättrigem Graphit Tiegel hergestellt, die vor der Ingebrauchnahme meistens nur scharf getrocknet werden. Der Graphit hindert die Oxydation der schmelzenden Metalle und gewährt die Möglichkeit eines raschen Temperaturwechsels. Dem Ceylongraphit gleichwertig sind die besten Marken von Passau bzw. aus Österreich, Sibirien und Cumberland.

Die Verarbeitung der Rohmaterialien. Da die Tone meistens stark verunreinigt in der Natur vorkommen, so müssen sie vor der Verformung einem

Aufbereitungsprozeß unterworfen werden. Man unterscheidet Naßaufbereitung durch Schlämmen, wobei die verunreinigenden Stoffe (Steine, Kalkpuppen, Wurzelreste) aus dem Ton entfernt werden, und Trocken- oder Halbtrockenaufbereitung durch Zerkleinerungsmaschinen (s. d.), Steinbrecher, Desintegratoren, Kollergänge, Walzwerke, Mühlen. Der so vorbereiteten Tonmasse werden entweder nach dem Schlämmen oder nach der Zerkleinerung mit Hilfe von Mischapparaten wieder Magerungs-, Fluß- oder Farbstoffe zugesetzt.

Der Aufbereitung geht häufig ein Auflockerungsprozeß durch Auswintern oder Aussommern voraus. Der aus der Grube gewonnene Ton wird in langen Halden in dünnen Lagen mit oder ohne Sandzusatz übereinandergeschichtet und mit Wasser begossen, das beim Durchfrieren des Tones infolge Krystallisierens sein Volumen vergrößert und bei eintretendem Tauwetter ein Zerfallen des Tones bewirkt. Weniger energisch wirkt das Aussommern, da die aufschließende Krystallbildung des Eises fehlt. Bei schwefelkieshaltigen Tonen wird das Schwefeleisen zu löslichem schwefelsauren Eisenoxydul oxydiert, das sich beim Trocknen an der Oberfläche der Formlinge bei kalkfreien Tonen in Form von rostbraunem Eisenoxydsulfat ablagert, bei kalkhaltigen Tonen sich mit dem kohlensauren Calcium zu schwefelsaurem Calcium und kohlensaurem Eisenoxydulhydrat umsetzt und zu Verfärbungen der gebrannten Oberfläche Anlaß gibt. In solchen Fällen muß man entweder von der Winterung oder Sommerung des Tones Abstand nehmen oder durch Zusatz von Bariumsalzen die entstehenden löslichen Salze in unlösliche Verbindungen überführen. Von gröberem Sand, Mergelpuppen, Gipsstücken, Holzteilen und Wurzelfasern befreit man den Ton durch Schlämmen.

1. Die Aufbereitung durch Schlämmen. Das Schlämmen geschieht entweder in gemauerten oder mit Holz verkleideten, kreisrunden, stehenden Schlämmbassins, welche in die Erde eingebaut sind, oder in horizontal gelagerten Schlämmtrommeln.

Der durch Rührarme oder Quirle aufgeschlämmte Ton, die Tonmilch, fließt am oberen Rande des Schlämmraumes aus einer mit Gatter oder Sieb versehenen Öffnung durch ein Rinnensystem in eine Schlämmgrube oder in ein Sammelbassin ab. Der Schlamm setzt sich ab; bei der Ziegelfabrikation verdunstet das Wasser aus den offenen Gruben; in der Feinkeramik wird das Wasser nach erfolgter Klärung abgehebert. Um eine schnellere Reinigung des Kaolins herbeizuführen, versetzt man die stark wässerige Kaolinmilch mit Peptisierungs- oder Entflockungsmitteln (Metaphosphorsäure, Natronlauge, Soda), wodurch sich die Verunreinigungen schnell absetzen, ohne daß ein nennenswerter Verlust an Tonsubstanz eintritt. Danach wird die überstehende Trübe abgehebert, durch Verflockungsmittel (Kalkmilch, Kalkwasser) ausgefällt und alsdann auf Filterpressen entsprechend entwässert (M. POHORZELECK, Berichte der DKG **1926**, 192). Über neuere Schlämmapparate s. TRIYOANO, *D. R. P.* 250 812, und V. BUSCH (*Keram. Rdsch.* **1928**, 559). Zur Herstellung von Porzellan- oder Steingutmasse z. B. wird die Schlämmasse, nachdem durch Pyknometeruntersuchung ihr Gehalt an lufttrockenem Kaolin (Tonsubstanz $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$), Quarz und Feldspat festgestellt ist, ev. mit noch weiteren Mengen von feingemahlenem Quarz und Feldspat versetzt und gequirlt. Die gut durchgerührte Masse passiert ein feines Sieb von 900–4000 Maschen pro 1 cm^2, wird auf der Filterpresse von dem überflüssigen Wasser befreit und dann vor der Verformung einige Wochen im Vorratskeller gelagert. Je fetter die Tonmasse ist, desto schwerer läßt sie sich auf der Filterpresse entwässern; außerdem leidet der Filterpressenbetrieb unter dem großen Verschleiß der baumwollenen Filtertücher; um diesen Übelstand zu beseitigen, baut BR. SCHWARZ in die gewöhnlichen Filterpressen Platten aus grobkörniger Tonmasse, die mit einer feinporigen Tonschicht engobiert sind, ein. SCHNEIDERS Versuche, einen Zylinder aus Blechlamellen als Filterkörper zu benutzen, mögen gleichfalls Erwähnung finden. Der Ersatz der Filterpresse durch die Zentrifuge ist bisher noch nicht geglückt; daher arbeitet ROSENTHAL, Selb, nach dem Dickschlammverfahren, indem trocken gemahlener Quarz und Feldspat dem eingedickten Schlämmton zugesetzt und die Mischung auf einer Mischmaschine durchgearbeitet wird.

Besonders leicht filtrierbare, also grobkörnige Stoffe entwässert man neuerdings auf mit Filtertüchern bespannten Zylindern (Saugzellenfilter), die etwa zu einem Drittel in die zu entwässernde Suspension eintauchen. In den mit Flüssigkeit bedeckten Feldern wird jeweils durch eine mit dem Innern der Trommel verbundene Vakuumpumpe Unterdruck erzeugt, so daß sich ein etwa fingerdicker Kaolinkuchen auf dem Filtertuch ansaugt, der bei weiterer Umdrehung durch zuströmenden Dampf vom Innern der Trommel her nachgetrocknet und mit Gummiwalzen oder mittels einer Schnurauflage abgehoben wird. Auf diese Weise erfolgt die Entwässerung kontinuierlich (H. KOHL, Kolloidchemische Industrie **1931**, 654).

Die Reinigung des Kaolins auf kolloidchemischem Wege geschieht bei billigen Strompreisen mit Hilfe elektroosmotischer Filterpressen (SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft 1923. Verlag Vieweg. S. 127) oder in besonderen Osmosemaschinen, die unter Elektroosmose, Bd. **IV**, 404, beschrieben sind. Das Verfahren wird in Chodau bei Karlsbad und in Großalmerode bei Kassel ausgeübt.

Die feuchte Tonmasse wird zweckmäßig vor der Verarbeitung noch einige Wochen in Kellern feucht eingelagert. Durch den Fäulnisprozeß der organischen Bestandteile des Wassers – man spricht daher vom Faulen bzw. Mauken der Tonmasse – nimmt diese eine dunklere Färbung an infolge Bildung von Eisensulfid; häufig ist ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar infolge Reduktion des im Ton enthaltenen Gipses zu Schwefelcalcium. Durch die längere Lagerung erhöht sich die Plastizität der Masse.

SINGER (Das Steinzeug, **1929**, 29) erläutert den Maukprozeß und die Zunahme der damit verbundenen Plastizität folgendermaßen: Durch langdauernde Einwirkung der flüssigen auf die feste Phase wird ein noch innigeres Eindringen der Flüssigkeit in die bisher nicht ausgefüllten kleinsten Capillaren unter weiterer Bildung kolloider Oberflächenschichten bewirkt. Sind sämtliche Porenräume restlos erfüllt, so ist hierdurch die Plastizität auf ihr Maximum gesteigert. Unterstützt wird die Verbesserung der Bildsamkeit beim Mauken noch durch den dabei stattfindenden Aufschluß der gröberen Masseteilchen durch das infolge Auflösung alkalischer Salze zunächst alkalisch reagierende Anmachewasser sowie durch die Ausflockung von Gelen durch die beim Zerfall der humosen Bestandteile der Masse entstehenden Säuren. Alle Erscheinungen beim Maukprozeß wirken in der einen Richtung einer weitgehenden Homogenisierung der Masse unter Bildung neuer Porenräume und Ausfüllung dieser durch Flüssigkeit. Mit dem Beginn der Trocknung setzt eine schnelle und ständige Abnahme der Plastizität ein. Die Menge der flüssigen Phase tritt hierbei mehr und mehr zurück; der von ihr ursprünglich eingenommene Raum wird frei und die gegenseitige Reibung der Teilchen der festen Phase aufeinander wird immer höher, bis bei Beginn der Trocknung mit Erreichung des lederharten Zustandes unter normalen Verhältnissen die Gleitfähigkeit der festen Teilchen aufeinander und damit die Formbarkeit unter normalen Druckverhältnissen aufhört.

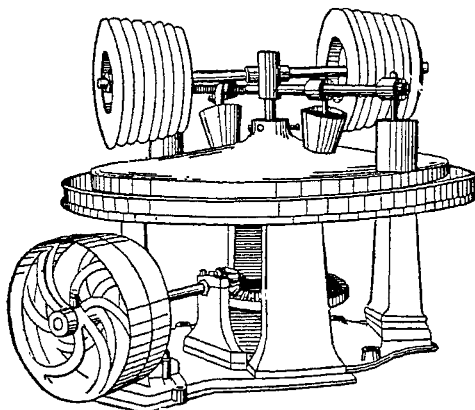
Abweichend von dem Naßschlämmverfahren ist die Trocken- oder Luftschlämmung (Windseparation), bei welcher unter Anwendung eines Luftstroms von bestimmter Schnelligkeit die Trennung der gemahlenen Substanzen nach der Korngröße oder dem *spez. Gew.* (*Tonind.-Ztg*. **1882**, 139; **1883**, 226; **1890**, 60 und 280; **1897**, 1125; **1919**, 350) erfolgt. Das Verfahren hat mehr für die Grobzerkleinerung in der Zementindustrie Bedeutung.

2. Die Aufbereitung durch Zerkleinerung. Steinbrecher, Pochhämmer, Stampfwerke, Kollergänge, Walzwerke und Schleudermühlen (s. Zerkleinerungsvorrichtungen) leisten als Grobzerkleinerungsapparate die Vorarbeit für die Mühlen, in denen die Vermahlung zu staubfeiner Materie erfolgt.

Die Mühlen sind entweder Kugelmühlen mit stetiger Ein- und Austragung für Trockenmahlung bzw. Rohr- oder Trommelmühlen (ALSING-Mühlen) für Naß- oder Trockenmahlung oder Kübelmühlen, Blockmühlen, Schleppmühlen für Naßmahlung. Zum Zerkleinern von Materialien für Porzellan- und Steingutmassen und Glasuren können nur Mahlapparate verwendet werden, bei welchen eine Verunreinigung des Mahlgutes durch Eisen ausgeschlossen ist. Mahlbahn und Läufer der Kollergänge bestehen daher aus Granit; die Eisenteile der Maschinen müssen ummantelt sein. Die Anwendung dieser verschiedenen Apparate richtet sich nach der Art der zu zerkleinernden Stoffe und der zu erzeugenden Tonwaren.

3. Die Aufbereitung der Tone und Massen durch Mischapparate. Sollen die geschlämmten oder gemahlenen Tone zur Regelung der Schwindung, Brennfarbe, Sinterung u. s. w. mit Zuschlägen (Magerungs- und Flußmittel) versehen werden, so ist eine gleichmäßige Verteilung der letzteren durch die ganze Masse erforderlich. Dies geschieht durch Mischapparate.

Die einfachste Aufbereitungs- und Mischmaschine aus älterer Zeit ist die Fahrbahn oder Trade, bei welcher der Ton und die Zuschläge, schichtenweise übereinandergebreitet, in einer vertieft angeordneten kreisrunden Fahrbahn mit einem um eine mittlere Achse geführten, mit Steinen beschwerten Wagen befahren werden. Der an einem Schwenkbaum laufende Wagen kann an diesem verschoben werden und befährt den ganzen Raum spiralförmig um die mittlere Achse; die breiten Räder des Wagens zerdrücken kleinere Steine und mischen das mit Wasser begossene Aufbereitungsgut.


Abb. 8. Masse-Schlag- oder Knetmaschine.

Eine andere Arbeitsweise besteht in dem Sumpfen des Tones in Kästen oder Gruben und im Mischen durch den Tonschneider. Der Ton und die Magerungsmittel werden im Sumpfraum übereinandergeschichtet, mit Wasser begossen und, nachdem das Wasser die ganze Masse genügend durchtränkt hat, in einem liegenden oder stehenden Tonschneider durch an einer mittleren drehbaren Achse schräg und waagerecht gestellte Messer durchknetet und gemischt. Die Messer sind so gestellt, daß sie bei der Drehung der Achse die Tonmasse nicht nur mischen, sondern auch vortreiben. An der Innenwand des Mischzylinders sind Dorne angebracht, oder die Messerwelle ist mit Gegenflügeln versehen, um die Drehung des Zylinderinhalts im ganzen zu verhindern. Die durchgearbeitete Masse tritt aus einem am entgegengesetzten Ende zur Einwurfsöffnung angebrachten Mundstück aus. Eine besondere Ausführungsform der liegenden Tonschneider ist die Knet- oder Mischmaschine (s. Bd. **VII**, 621), bei welcher 1 oder 2 mit Rührarmen oder Mischflügeln versehene

Wellen in einem offenen Trog das Durcharbeiten der Tonmasse besorgen; durch eine über dem offenen Trog angebrachte Bewässerungsvorrichtung wird die Masse mit Wasser überbraust.

Soll die Masse nur durchgeknetet werden, ohne ein Vermischen der einzelnen verschiedenartigen Bestandteile zu bewirken, wie dies vielfach in Porzellan- oder Steingutfabriken zum Ausgleichen der Feuchtigkeit geschieht, so verwendet man die Masse-Schlag- oder Knetmaschine (Abb. 8). Die Masse wird auf dem Zinktisch zwischen den Rollern zu einem Kranz ausgebreitet und bei der Drehung der Hauptachse von den Trommeln durch oberen und von den Rollern durch seitlichen Druck dauernd geknetet, so daß binnen kurzer Zeit eine in allen Teilen gleichmäßig weiche Masse entsteht. Man kann in etwa 20′ 200 *kg* Masse kneten. Die geknetete Masse wird in Ballen zerschnitten und zur Formstube gegeben.

Die Zubereitung der Massen.

Die Herstellung der Massemischungen geschieht entweder durch Karren oder Kippwagen nach Volumen oder nach Gewicht, oder die verschiedenen Bestandteile werden auf der Halde in dünnen Lagen übereinandergeschichtet, mit Wasser begossen, umgeschaufelt und dann auf einem Tonschneider gemischt. Dieses Verfahren ist vorwiegend in Ziegeleien und Töpfereien gebräuchlich. Soll die Mischung in trockenem Zustande geschehen, so muß der Feuchtigkeitsgehalt des Tones vorher durch Trocknung einer Probe festgestellt werden. Genauere Ergebnisse liefert die pyknometrische Bestimmung des *spez. Gew.* des Tonschlamms und die Ermittlung der Trockensubstanz der Tonmilch (HERZOG, *Tonind.-Ztg.* **1877**, 384). Hierzu dient eine Flasche von 100 cm^3 Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen, an dem eine feine Rinne zum Herauslassen des überschüssigen Breies angebracht ist.

Die Berechnung des Trockengewichts geschieht mit Hilfe folgender Werte. Wenn v den Inhalt der Flasche in cm^3 bzw. in g Wasser, b das Gewicht des in der Flasche enthaltenen Breies in g, t das Gewicht der in der Flasche enthaltenen Trockensubstanz, s das *spez. Gew.* der Trockensubstanz, V den Inhalt des Meßgefäßes in l bzw. in *kg* Wasser, T das Gewicht der Trockensubstanz des Breies in den Meßgefäßen mit dem Inhalt V bezeichnet, so ist das Gewicht des Breies in der Flasche b gleich dem Gewicht der in ihm enthaltenen Trockensubstanz t, vermehrt um das Gewicht des in der Flasche enthaltenen Wassers. Dieses letztere ist aber gleich dem Gewicht v des Wasserinhalts der Flasche weniger dem Gewicht derjenigen Wassermenge, welche durch die Trockensubstanz verdrängt ist. Da das Gewicht der Trockensubstanz aber und ihr *spez. Gew.* gleich s ist, so ist $\frac{t}{s}$ das Gewicht des Wassers, welches durch die in dem Brei enthaltene Trockensubstanz verdrängt wird, mithin $v - \frac{t}{s}$ das Gewicht des in dem Tonbrei der Flasche enthaltenen Wassers. Demnach ist das g-Gewicht der in der Flasche enthaltenen Tonmilch $b = t + v - \frac{t}{s}$, $b = t \cdot \left(1 - \frac{1}{s}\right) + v$, $b = \frac{s-1}{s}\, t + v \ldots 1$ und folglich das Gewicht der in dem Brei der Flasche enthaltenen Trockensubstanz $t = \frac{s}{s-1}\,(b - v) \ldots 2.$ Ferner ist, da sich das Gewicht der Trockensubstanz in der Flasche zu dem Gewicht der Trockensubstanz in dem Meßgefäß verhält wie der Inhalt der Flasche zu dem Inhalt des Meßgefäßes, $t : T = v : V$, also $T = \frac{V \cdot t}{v} \ldots 3.$ Setzt man in diese Gleichung den Wert von t aus Gleichung 2 ein, so ergibt sich: $T = \frac{V}{v} \cdot \frac{s}{s-1} \cdot (b - v) \ldots 4.$

Angenommen, es sei das Gewicht des Breies in der Flasche $b = 124{,}5\,g$ gefunden, es sei ferner der Inhalt der Flasche $v = 100\,cm^3$ ($= 100\,g$ Wasser), das *spez. Gew.* der Trockensubstanz $s = 2{,}57$ und das Volumen des Meßgefäßes $V = 50\,l$ ($= 50\,kg$ Wasserinhalt), so erhält man als Gewicht der im Meßgefäß enthaltenen Trockensubstanz nach Gleichung 4: $T = \frac{50}{100} \cdot \frac{2{,}57}{1{,}57}(124{,}5 - 100) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2{,}57 \cdot 24{,}5}{1{,}57} = 20{,}05\,kg.$ Durch weitere Rechnung stellt man sich Tabellen her, mit deren Hilfe man nach dem in der Flasche ermittelten Breigewicht das in dem Meßgefäß enthaltene Trockengewicht des Tonbreies findet. Nach dem ermittelten Trockengewicht geschieht der Zusatz von feingemahlenem Quarz, Feldspat, Kreide u. s. w. unter Berücksichtigung der durch die rationelle Analyse gefundenen Zusammensetzung des Tones.

Soll z. B. eine Steingutmasse hergestellt werden mit einem Gehalt von 50 *Gew.-Tl.* Tonsubstanz, 45 *Gew.-Tl.* Quarz, 5 *Gew.-Tl.* Feldspat und hierbei die Tonsubstanz zur Hälfte dem Kaolin von Sennewitz, welcher 65% Tonsubstanz und 35% Quarz enthält, zur Hälfte dem plastischen Ton von Ebernhahn, welcher 86% Tonsubstanz und 14% Quarz enthält, entnommen werden, so würde sich aus den Gleichungen $65 : 100 = 25 : x$ und $86 : 100 = 25 : x$ ergeben, daß zur beabsichtigten Mischung 38,46 *Gew.-Tl.* Sennewitzer Kaolin (mit 14,46 *Gew.-Tl.* Quarz) und 29,07 *Gew.-Tl.* Ebernhahner Ton (mit 4,07 *Gew.-Tl.* Quarz) verwendet werden müssen. Die obige Masse wird also zusammenzusetzen sein aus 38,46 *Gew.-Tl.* Kaolin von Sennewitz, 29,07 *Gew.-Tl.* Ton von Ebernhahn, 27,47 *Gew.-Tl.* Quarz und 5 *Gew.-Tl.* Feldspat.

Die Mischung der rahmdicken Masse geschieht durch einen Quirl; danach läuft der Brei durch ein feines Sieb. Das Abpressen des überschüssigen Wassers geschieht auf der Filterpresse.

Die Formgebung der Tonwaren.

Die Formgebung geschieht mittels feuchter oder trockener Masse. Die feuchte Masse wird verformt: *a)* durch Einfüllen in kastenartige Formen von Holz, Gips oder Metall; *b)* auf der Strangpresse durch Zerlegung des kontinuierlich austretenden Stranges in einzelne Formlinge (Ziegelfabrikation); *c)* auf Quetschpressen mit Kniehebel-, Spindel- oder Exzenterdruck unter Verwendung von ev. auf der Strangpresse vorgeformten Kuchen (Ofenkacheln, Falzziegel, Isolatoren); *d)* auf der Töpferscheibe (Geschirrfabrikation); *e)* durch Gießen in Gipsformen.

Die trockene Masse wird in Pulverform verarbeitet: *a)* auf Schlagpressen (Ziegel); *b)* auf hydraulischen Pressen (Mettlacher Platten); *c)* auf Hebel- oder Friktionspressen (Stanzartikel, elektrotechnische Erzeugnisse).

Das Formen mittels feuchter Massen.

a) Die Formung unter Benutzung kastenartiger Formen geschieht seit alters von Hand beim Ziegelstreichen, indem ein hinreichend großer Lehmballen in die auf dem Streichtisch liegende, beiderseits offene, hölzerne oder eiserne ein- oder zweiteilige Kastenform geworfen und glattgestrichen wird.

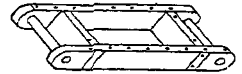


Abb. 9. Ziegelform für Handstrich.

Zum besseren Loslassen des Ziegels von den Formwänden wird die Form vor dem Füllen entweder in Wasser getaucht (Wasserstrich) oder besandet (Sandstrich) (Abb. 9). Der geformte Ziegel wird entweder auf dem geebneten und gesandeten Trockenfeld (Plan) reihenweise flach ausgekippt, nach einiger Zeit hochkant gestellt und nach dem Antrocknen zu Haufen (Gamben) übereinandergeschichtet oder auf gesandete Bretter gekippt und entweder in Freilufttrockenschuppen oder in besonderen geschlossenen und geheizten Trockenräumen getrocknet. Bei gut formbarem Ton kann ein Ziegelstreicher mit einfachen Formen in 10 Arbeitsstunden bis zu 4000, mit Doppelformen bis zu 6000 Ziegel täglich herstellen. Zum Anfahren des Tones und zum Abtragen der Ziegel sind 4–6 Hilfskräfte erforderlich. Profilierte Ziegel und Werkstücke werden in Gips geformt, ebenso in den Töpfereien die Kacheln und Gesimsstücke.

An die Stelle des Handstrichs ist in neuerer Zeit vielfach die Streichmaschine getreten, die in einem stehenden Tonschneider das Ziegelgut mischt und in darunter entweder hin- und

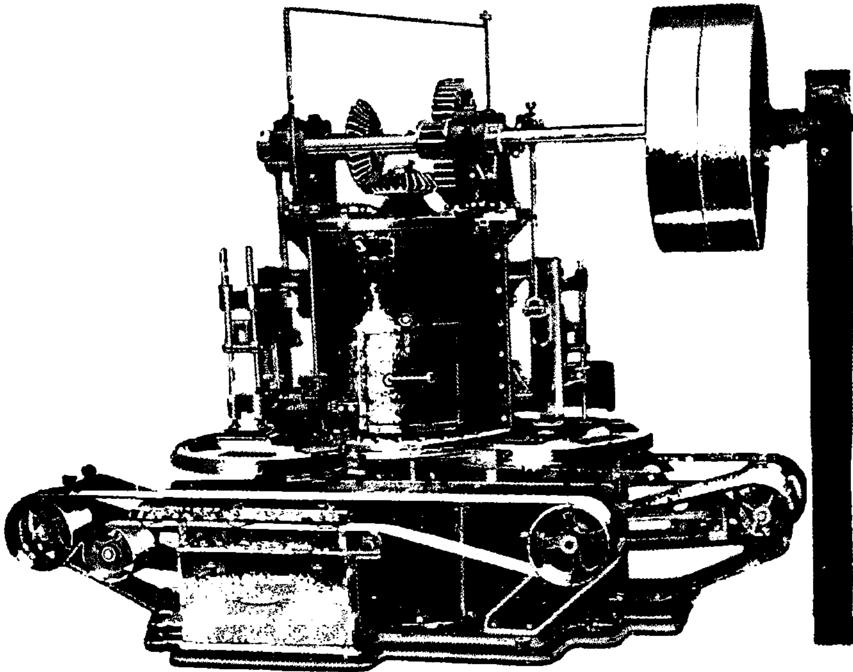


Abb. 10. DORNBUSCH-Ziegelsteinmaschine von C. WULFF, Wriezen a. d. Oder.

hergehende, eiserne oder hölzerne mehrteilige Formen entläßt, die von oben her mit Tonmasse gefüllt und beim Vorschieben abgestrichen werden (amerikanisches System), oder es rotiert unter dem Tonschneider ein mit mehreren Öffnungen versehener, sich ruckweise drehender, runder, eiserner Tisch (DORNBUSCH-Streichmaschine, Abb. 10). Die bei der Drehung des Tisches unter den Tonschneider gerückte Öffnung füllt sich mit Masse und kommt nach weiterer Drehung unter einen Stempel, welcher den Stein ausdrückt und ihn auf ein unter dem Tisch laufendes, mit Brettern belegtes Transportband legt, von dem die Ziegel abgehoben und durch auf Schienen laufende Etagenwagen zum Trockenschuppen gefahren werden. Die Maschine braucht 10—12 *PS* und fertigt in 10 Arbeitsstunden etwa 32000 Normalziegel.

b) Der Streichmaschine zeitlich vorangegangen ist die Strangpresse, deren älteste Form die Kolbenpresse ist, bei welcher der in einen kastenartigen Behälter eingebrachte Ton durch einen Kolben aus dem Mundstück herausgepreßt wird Der Nachteil der Pressen liegt darin, daß nicht kontinuierlich gearbeitet werden kann. Zu einem kontinuierlichen Arbeiten und größeren Leistungen führten erst die Walzenpresse und die Schneckenpresse (SCHLICKEYSEN, HERTEL und SACHSENBERG), welche eine ununterbrochene Zuführung des Tones zum Mundstück gestatten.

Bei der Walzenpresse wird der Ton mittels zweier in schräger Richtung übereinanderliegender Walzen in den Preßkasten gedrückt und kontinuierlich aus dem Mundstück herausgepreßt. Bei den Schneckenpressen wird die Fortbewegung des Tones in dem zylindrischen Preßraum *b* durch eine sich drehende Schnecke *d* bewirkt. Um das Zurückstauen des Tones zu verhindern, setzt GRIESEMANN den Pressenrumpf aus mehreren durch Absätze voneinander getrennten Stufen *c* zusammen, wodurch ein Zurückstauen der Tonmasse verhindert wird. Zufolge dieser zickzackförmigen Gestaltung des Pressemantels wird der vorwärts geschobene Ton, sobald er aus einer Verengung in die nächste erweiterte Stufe tritt, gelockert, durch die nachfolgenden Messer *g* von der Wandung abgeschoben und weiter nach vorn gedrückt (Abb. 11), wie aus der Zeichnung ersichtlich.

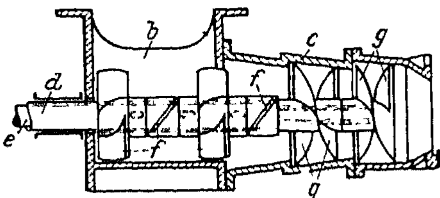


Abb. 11. Strangpresse mit stufenförmigem Preßrumpf nach GRIESEMANN.

Bei Verarbeitung zu steifen oder zu wenig gemagerten Preßgutes treten Strukturen auf dadurch, daß die Schnecke den Ton im Kreise herumführt, ohne ihn gleichzeitig genügend schnell und in der ganzen Masse vorwärts zu schieben. In solchem Fall entstehen pfropfenzieherartig wie bei einem Eisendrehspan ineinandergefaltete Tonbänder, welche sich nicht genügend miteinander vermischen. Sie geben Veranlassung zur Bildung der sog. ∾-Risse. Abhilfe schafft man, indem man auf der Innenseite der Pressenwand Dorne oder andere Widerstände einschaltet (Strukturzerreißer) und das vordere Ende der Messerwelle mit einer Spitze versieht. Hierdurch wird verhindert, daß sich in dem vordrängenden Ton ein hohler Raum in Form eines Kegels bildet, welcher ein genügend festes Zusammenfügen der Tonlamellen im Preßkopf erschwert, da die Luft aus dem Kegel nicht entweichen kann (R. KOLLER, Die Ziegelmaschine, Tonind. Verlag, Berlin 1929, S. 34).

Drachenzähne an den Kanten des Preßgutes entstehen dadurch, daß der austretende Tonstrang an den Ecken des rechteckigen Mundstückes einer größeren Reibung unterworfen ist als an den Lang- und Querseiten. Man verhindert ihre Bildung durch ein in der Mitte des Mundstückes angebrachtes Hindernis, durch welches der Ton in der Mitte festgehalten wird, oder dadurch, daß man die Ecken am Mundstück trichterförmig nach hinten zu erweitert. Um ein leichteres Austreten des Tonstranges aus dem Mundstück zu erreichen, wird es mit einer auf den austretenden Strang wirkenden Bewässerungsvorrichtung versehen. Der aus dem Mundstück austretende Tonstrang läuft über einen Rollentisch und wird durch einen mit mehreren Drähten versehenen Abschneidebügel auf die Größe der Normalziegel 25 × 12 × 6,5 geschnitten. Um Hohl- oder Lochziegel herzustellen, bringt man im Preßkasten an einem eisernen Bügel befestigte und in den Preßkopf hineinreichende Dorne an.

Um den Pressen Masse in stets gleichbleibender Menge und Mischung zuzuführen, werden ihnen Kreisel- bzw. Linienbeschicker angeschaltet. Bei letzteren werden Ton, Schamotte, Sand u. s. w. in abgemessenen Höhen übereinander nach dem Austrittsende gefördert und durch ein Schaufelrad in regelbarer Menge abgestrichen.

c) Reliefierte Stücke, wie Ofenkacheln, Falzziegel, kleinere Isolatoren u. ä., werden auf Quetschpressen aus einem vorgeformten Kuchen hergestellt, wobei ein durch Hebeldruck oder durch Spindel oder Exzenter betätigter Stempel die Gestaltung des Formlings in einem Formkasten oder auf einer Matrize herstellt. Durch einen zweiten, von unten aufwärts geführten Stempel wird der Formling aus der Form herausgeschoben, oder der Formkasten klappt nach der Formgebung auseinander, bzw. der Formling wird durch Umkippen aus der Matrize gelöst.

Bei der Falzziegelquetschpresse (Abb. 12) liegt die meist in Gips hergestellte Unterform in einer um eine waagrechte Achse drehbaren, 5seitigen, prismatischen Trommel, welche sich ruckweise um je $^1/_5$ dreht. Während die Trommel stillsteht, bewegt sich die als Stempel ausgebildete Oberform von oben gegen die mit Preßmasse gefüllte Unterform und preßt den Ziegel; bei weiterer

Drehung der Trommel löst sich der Ziegel, sobald die Unterform nach unten rückt, von der Gipsform ab und fällt auf ein unter die Trommel gehaltenes Rähmchen.

Bei der Isolatorenpresse (Abb. 13) wird ein in einer Strangpresse vorgeformter Vollzylinder *M* in die Quetschform *G* getan, darauf ein Leinenlappen *L* zum Entweichen der Luft gelegt und nun der Stempel gesenkt.

d) Zur Herstellung von Hohlgeschirren, Tassen, Tellern u. dgl. dient die schon den alten Israeliten und Ägyptern bekannte Töpferscheibe (Abb. 14), welche entweder mittels eines am unteren Ende der Welle befindlichen Schwungrades mit dem Fuß gedreht wird (Schubscheibe) oder mit elektrischem Antrieb versehen ist.

Am oberen Ende der Welle befindet sich die Kopf- und Arbeitsscheibe *a*, auf welcher die Formgebung vonstatten geht. Man unterscheidet freihändiges Drehen ohne Benutzung von Gipsformen, wobei der Dreher nur mit den Händen, Zirkel, Lineal, Modellierholz und einem Schwamm oder Lederlappen zum Glätten der Oberfläche arbeitet, und das Formen in Gips. Letzteres geschieht durch das Einformen der Hohlgeschirre bzw. das Überformen der Flachware. In beiden Fällen

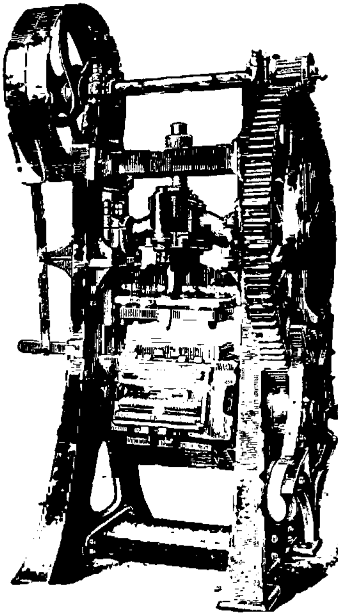


Abb. 12. Falzziegelpresse.

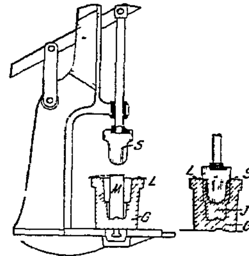


Abb. 13. Hubelquetsche für Isolatoren.

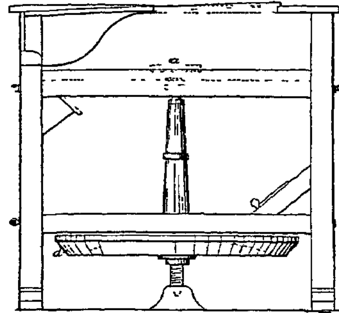


Abb. 14. Töpferscheibe.

wird freihändig eine Vorform, der Hubel, hergestellt und dieser in die Hohlform eingeführt bzw. auf die Flachform gelegt und der Formling unter Drehen der Scheibe mit einer in den Formling hineingeführten oder ihn überklappenden Zinkschablone, welche die überflüssige Masse abstreicht, fertiggearbeitet.

e) Formgebung durch Gießen. Bei der Formgebung durch Gießen wird die verflüssigende Wirkung der Alkalien oder alkalisch wirkender Salze (Natronlauge, Soda, Pottasche, Wasserglas, Seife, alkalisch reagierende Glasfritten) auf Ton oder tonhaltige Masse zur Herstellung einer vollkommen flüssigen Gießmasse benutzt, deren Wassergehalt nur wenig größer ist als der der gewöhnlichen Formmasse.

Die negativ geladenen OH'-Ionen stoßen die gleichartig geladenen Tonteilchen rein elektrolytisch auseinander; infolgedessen kann das Wasser den Ton so innig durchdringen, daß er flüssig erscheint. Jeder Ton braucht zu seiner Verflüssigung eine bestimmte Menge Alkali, die durch den Versuch festgestellt wird. Ein zu großer Elektrolytzusatz kann eine der Verflüssigung entgegenwirkende Ansteifung des Tonbreies bewirken, die allerdings wieder in Rückverflüssigung übergeht. Die Ansteifung ist nach NEUBERT als eine Folge der Quellung der Tonteilchen und der auf ihrer Oberfläche befindlichen, ebenfalls quellenden Humussubstanz anzusehen (SPANGENBERG). Während das Gießen anfangs im wesentlichen auf Kaolinmassen mit einem Zusatz bis zu etwa 5% plastischem Ton, außer den üblichen feinkörnigen Magerungsmitteln, beschränkt war, fand H. WEBER, daß man bei ausschließlicher Anwendung fetten plastischen Tones als Bindemittel unter Zusatz von Alkali mit der Korngröße des Magerungsmittels bis 10 *mm* Korngröße gehen kann und trotzdem eine Masse erhält, welche sich ebensogut gießen läßt wie die feinkörnige Porzellan- und Steingutmasse,

ohne daß sich beim Gießen die grobstückigen Schamottebrocken zu Boden setzen. WEBERS Arbeiten (*D. R. P.* 158 496, 159 193) ist die Benutzung des Soda-Gießverfahrens zur Herstellung von 10 *cm* starken Glashäfen, Schmelztiegeln und Schamottewaren zu verdanken. KEPPELER und SPANGENBERG verflüssigen die Tonmasse durch Gerbsäure, Humussäure u. dgl. bei Überschuß von Alkalien. Die Beweglichkeit der Masse kann durch Säurezusatz wieder aufgehoben werden (*D. R. P.* 201 404, 201 987).

Bei der Herstellung der Gießmasse rechnet man auf 100 *kg* Trockengemisch (Ton, Quarz, Feldspat, Schamotte u. s. w.) 0,2–0,4 *kg* calcinierte Soda und etwa 30 *kg* Wasser; die Gießmasse enthält also nur etwa 10% Wasser mehr als die Formmasse. Der auf der Mühle hergestellte Gußschlicker wird in die Gipsform gegossen, an deren innerer Wandung sich eine feste Massenkruste ansetzt. Sobald die Schicht die genügende Dicke angenommen hat, wird die Form umgekehrt und die überflüssige Masse ausgekippt. Größere Gegenstände werden unter Anwendung von Preßluft gegossen bzw. unter Benutzung von mehrteiligen Kernen, die nach dem Ansteifen aus der Masse herausgezogen werden. Bei dickwandigen Erzeugnissen wendet man auch das sog. Schichtengießverfahren an, indem man im Feuer leichter erweichende Massen mit schwerer schmelzbarer Masse hintergießt, um im Feuer standhaftere Massen zu erhalten (WUNDER, *Sprechsaal* **1917**, 120; HARKORT ebenda **1917**, 159).

Die Vorzüge des Gießens gegenüber der Formarbeit bestehen in der billigeren Herstellung des Massenbreies, in der viel leichteren Arbeit und der leichteren Beschaffung von Gießern, die keine gelernten Former zu sein brauchen, ferner in der größeren Produktion von Waren, endlich darin, daß Henkel und Garnierungen gleich mit angegossen werden. Die Nachteile sind ein größerer Aufwand an Formen, ihre größere Abnutzung und größerer Wärmeaufwand beim Trocknen.

Das Formen von trockenen Massen.

a) Das Formen mittels Schlagpressen geschieht durch ein- oder mehrmaligen freien Fall schwerer Stempel (Dorstener Steinpresse). Die mit trockenem Massepulver gefüllte, unter einem Fülltrichter hin- und herbewegliche Schieberkastenform gibt dem Formling die Gestalt. Der etwa 400 *kg* schwere Stempel hat eine Hubhöhe von 155 *mm*. Nachdem der Stempel sich nach der letzten Pressung wieder gehoben hat, drückt ein von unten wirkender Stempel den Ziegel bis zur Höhe der Tischfläche, so daß er abgenommen werden kann. Eine Vier-Stempel-Presse preßt bis zu 2800 Steine in der Stunde.

b) Zur Plattenfabrikation (Mettlacher Platten) dient die hydraulische Pressung mit einem Druck von etwa 200 *Atm.* Der Preßvorgang wird durch die Abb. 15 erläutert.

Die mit Massepulver von etwa 6% Feuchtigkeit gefüllte Form *B* wird auf einem Untersatz *A* mit aufgelegtem Stempel *C* auf den Preßkolben *E* zwischen die Führungsleisten *D* geschoben. Alsdann hebt der vom Niederdruckakkumulator kommende Druck den Preßkolben *E* und preßt ihn mit etwa 40 *Atm.* gegen den Preßkopf *F*, wodurch die Luft aus dem Tonpulver getrieben wird. Nun wird das Niederdruckventil geschlossen und durch Öffnen des Hochdruckventils der Hauptdruck von 180–250 *Atm.* gegeben. Hierauf wird durch Schließen des Ventils der Kolben *E* etwas gesenkt und durch eine an den Leisten *D* angebrachte, durch Handhebel betätigte Vorrichtung die Form *B* etwas angehoben, die Unterlagsplatte *A* herausgezogen und an ihre Stelle eine Filzplatte gelegt. Wird jetzt das Niederdruckventil geöffnet, so wird der Stempel C wieder gegen den Preßkopf gedrückt und die Platte nach unten herausgestoßen. Die Ansichtsseite der Platte liegt nach unten, wodurch eine Beschädigung der Kanten vermieden wird. Bei Großbetrieb wird mit mehreren Formen nebeneinander gearbeitet, so daß immer eine gefüllt, eine gepreßt und eine ausgestoßen wird.

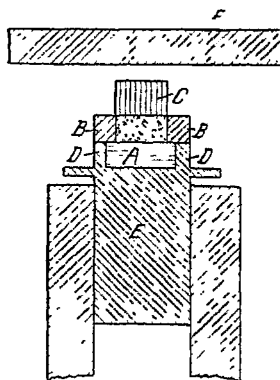


Abb. 15. Hydraulische Presse.

c) Das Formen durch Stanzarbeit. Elektrotechnische Artikel (Isolierkörper u. dgl.) werden mit trockenem Porzellanmassenpulver in Matrizen aus Stahl durch Stanzarbeit, durch Hebel- oder durch Spindeldruck hergestellt.

Damit der Formling leicht aus der Form herausgedrückt werden kann, wird das Massenpulver mit einer Mischung aus etwa 1/4 *kg* Rüböl, 1 1/4 *kg* Petroleum und 7–8 *kg* Wasser klammfeucht besprengt und die Form gut geölt. Es lassen sich auf diese Weise Isolatoren bis zu 10 *mm* Höhe bei einem Druck von etwa 4000 *kg* auf 50 cm^2 Preßisolierkörper und -fläche herstellen.

Das Trocknen der Tonwaren.

Vor dem Brennen müssen die geformten Tonwaren einer sorgfältigen Austrocknung unterworfen werden. Hierbei darf die Wasserverdunstung nur in dem Maße gesteigert werden, daß die Entwässerung von innen heraus mit derjenigen an der Oberfläche gleichen Schritt hält.

Da die Wasserverdampfung einesteils von der Oberfläche her, andernteils durch die in der Masse sich bildenden Capillarröhrchen geschieht, so kann ein Körper umso rascher getrocknet werden, je dünnwandiger er ist, je weniger er schwindet und je größer seine Oberfläche im Verhältnis zu seinem Volumen ist. Große Stücke werden anfangs mit feuchten Tüchern belegt; damit die Auflagefläche nicht an der Unterlagsplatte festklebt und dadurch das Schwinden erschwert wird, werden dicke Gegenstände auf eine gesandete oder mit Papier bedeckte Platte gelegt.

Das Trocknen geschieht in freier Luft (Freilufttrocknerei) oder in geschlossenen, geheizten Räumen mit Regelung von Temperatur und Feuchtigkeit (künstliche Trockenanlage). Das Trocknen im Freien geschieht auf dem Streichplatz der Ziegel (Plantrocknerei) oder in offenen Schuppen; zuweilen sind diese mit verstellbaren Jalousien und Abzugsschloten versehen, um die Bewegung der Trockenluft regeln zu können. Welch große Feuchtigkeitsmengen bei der Ziegeltrocknung zu bewältigen sind, geht aus folgendem hervor.

Bei einem Trockengewicht des Ziegels von 3,5 *kg* (SEGER, Gesammelte Schriften, S. 204 u. ff.]) sind etwa 0,788 *kg* Wasser zu verdunsten. Ein m^3 Luft von 17° kühlt sich um 1° ab, sofern er 0,534 *g* Wasser als Dampf aufnimmt und fortführt; es sind also für je 1000 Ziegel 491 885 m^3 Luft durch den Wind fortzuführen. Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Taupunkt der 17° warmen Luft bei 10° liegt und daß die Luft eine solche Geschwindigkeit hat, daß sie nicht die disponiblen 7° abzusetzen vermag, sondern sich nur um 3° abkühlt. Läge der Taupunkt der gleich warmen Luft dagegen bei 16° und die Luft könnte sich nur um 0,5° abkühlen, so würde die 6fache Luftmenge zur Trocknung erforderlich sein.

Bei den künstlichen Trockenanlagen unterscheidet man 3 Arten: 1. Tunneltrockner, in denen die Ware auf Wagen schrittweise durch den Ofen gezogen wird, 2. stationäre Trockner, bei welchen die Waren in Wagen in die Kammern geschoben werden und dort eine Zeitlang bleiben unter genauer Regelung von Temperatur und Feuchtigkeit, 3. Mangeltrockner, die von Schaukeln, die auf Ketten hängen, bedient werden und insbesondere für kleinere Waren (Teller, Stanzisolatoren u. dgl.) in Anwendung sind. Die Tunneltrockner werden unter anderem verwendet für Sanitätssteingut, für Hochspannungsisolatoren, die stationären Trockner für Terrakotten, für große Glashäfen, für Silicakoksofensteine u. dgl. mehr. In letzter Zeit (ENDELL, *Sprechsaal* **1926**, 215) führt sich das Verfahren der Feuchtigkeitstrocknung als eine außerordentlich wirtschaftliche Verbesserung ein, wobei die Befeuchtung und Entfeuchtung der Trockenkammern, durch die Luft durchgedrückt wird, in der Weise erfolgt, daß durch feine Düsen Wasserdampf in den Raum gebracht wird. Wenn die Luft an Wasserdampf gesättigt ist, kommt die Ware in einen Raum, in welchem ein Lufterhitzer arbeitet. Luftbefeuchter und Lufterhitzer werden durch einen Regler gesteuert. Die Abkürzung der Trockenzeit durch die Einführung dieser Feuchtigkeitstrocknung ist derart, daß die Trockenzeit für große etwa 1200 *kg* schwere Schmelzhäfen für die Glasindustrie, die früher monatelang dauerte, im Betriebe auf 8 Tage und bei Hochspannungsisolatoren von 6 Wochen auf 3 Tage verringert werden konnte. Die hierdurch erzielten Ersparnisse bestehen nicht nur in einer Verringerung der Trockenschäden und damit der Brennschäden, sondern auch in einer besseren Ausnutzung der Trockenwärme, einer Verringerung der Handarbeit, einer Reduzierung der Trockenzeit bis auf etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen und einer Verringerung der zur Trocknung notwendigen Grundfläche um 85%, was natürlich auch eine Verringerung des investierten Kapitals zur Folge hat. Zur Messung der Temperatur und Feuchtigkeit dienen Thermometer und Hygrometer. Für die Trockengeschwindigkeit sind die physikalischen Eigenschaften, die Porosität des zu trocknenden Körpers sowie seine Form und Oberfläche, desgleichen die Temperatur von Einfluß. Die völlige Entfernung des hygroskopischen Wassers erfolgt erst bei 120°; das chemisch gebundene Wasser wird durch den Brennprozeß entfernt.

Das Brennen der Tonwaren. Das Brennen der Tonwaren hat den Zweck, ihnen diejenigen Eigenschaften zu geben, deren sie als Gebrauchgegenstände bedürfen. Tonwaren, welche noch das chemisch gebundene Wasser enthalten, zerfallen im Wasser und können wieder zu plastischer Masse verarbeitet werden; erst die Austreibung des chemisch gebundenen Wassers, die bei 1000° abgeschlossen ist, verwandelt die Tonwaren in harte, wasserbeständige Gegenstände. Die mit dem Wasserverlust verbundene Schwindung ist indessen bei dieser Temperatur noch nicht so weit vorgeschritten, daß schon die Undurchlässigkeit des Tonkörpers für Luft und Flüssigkeit erfolgt wäre; die völlige Verdichtung, d. h. die Sinterung der Masse tritt je nach der Art des Tones und der in ihm entweder von Natur enthaltenen oder künstlich beigemischten Stoffe erst bei höherer Temperatur ein.

In chemischer Beziehung spielen bei der Sinterung die in jeder Tonmasse enthaltenen alkalischen Verunreinigungen sowie der Gehalt an eisenhaltigen oder sehr fein verteilten feldspatigen Mineralien, die in der Masse von Natur vorhanden oder absichtlich zugesetzt sind (Flußmittel), welche die tonigen Teile der Masse verkitten und dem Scherben Festigkeit verleihen und auf die Oberfläche der von ihnen berührten Ton- und Quarzteile der Masse chemisch einwirken, eine ausschlaggebende Rolle. Es bilden sich Schmelzlösungen oder nach dem Erkalten feste Lösungen, und es tritt der Zustand ein, den man Sinterung und Klinkerung nennt; die weitere Temperatursteigerung führt schließlich bis zum völligen Erweichen und zum Schmelzen des Tonkörpers. Je dicker der Scherben des Tonkörpers ist, umso langsamer muß die Steigerung der Temperatur erfolgen, umso allmählicher muß aber auch nach erfolgtem Garbrand die Abkühlung vor sich gehen. Während ein langsam geleiteter Kühlprozeß zähe und gegen mechanische Einflüsse äußerst widerstandsfähige Ware liefert, werden die Erzeugnisse bei schneller Abkühlung spröde; zu schnell

gekühlte Gegenstände können sogar ohne äußere Einwirkung zerspringen. Diese Umstände müssen bei der Auswahl der Öfen nach der Art der herzustellenden Waren und bei der Leitung des Brandes berücksichtigt werden.

Man benutzt in der Keramik teils Öfen, bei denen die Flamme das Brenngut direkt berührt, teils solche, bei denen der eigentliche Brennraum von außen erhitzt, das Brenngut also indirekt, d. h. durch Strahlung, erwärmt wird.

A. Öfen mit direkter Befeuerung des Brenngutes. I. Öfen für zeitweiligen Betrieb. 1. Mit streichender Flamme (liegende Öfen). *a)* Meiler oder Feldbrandöfen; *b)* Kasseler Öfen. 2. Mit steigender Flamme (stehende Öfen). *a)* Öfen mit aufsteigender Flamme, α) Altdeutscher Ofen, β) Steingutofen; *b)* Öfen mit auf- und absteigender Flamme, α) Steinzeugofen mit rechteckigem Querschnitt, β) Regeneratorofen; *c)* Porzellan-Brennöfen mit rundem Querschnitt. II. Öfen für ununterbrochenen Betrieb. 1. Mit wandernder Brennzone und streichender Flamme. *a)* Ringofen von HOFFMANN und Zickzackofen; *b)* Gasofen von E. ESCHERICH. 2. Mit wandernder Brennzone und auf und niedersteigender Flamme. *a)* Ringöfen mit Heizwänden; *b)* Kammeröfen mit direktem Feuer; *c)* Kammeröfen mit Gasfeuerung. 3. Mit feststehender Brennzone. *a)* Kanalöfen; *b)* Tunnelöfen.

B. Öfen mit indirekter Befeuerung des Brenngutes. I. Öfen für zeitweiligen Betrieb. Muffelöfen. II. Öfen für ununterbrochenen Betrieb. *a)* Zugmuffeln; *b)* Tunnelöfen.

C. Die Auswahl der Öfen je nach der Art des zu brennenden Erzeugnisses.

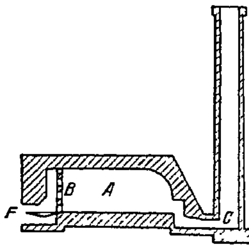
D. Hilfsöfen. Hierzu gehören 1. die Glasurschmelzöfen zum Schmelzen der Steingut- und Töpferglasuren und der Glasflüsse für die keramischen Farben, 2. die Äscheröfen zur Herstellung der in der Kachelfabrikation benutzten Zinn-Bleiasche (Äscher), 3. die Versuchsöfen zur Vornahme von Brennproben.

A. Öfen mit direkter Befeuerung des Brenngutes.

I. Öfen für zeitweiligen Betrieb.

1. Öfen mit streichender Flamme (liegende Öfen). *a)* Meiler oder Feldbrandöfen.

Die in langgestreckten Haufen mit zwischengestreutem Steinkohlengrus regelrecht aufgeschichteten Ziegel, in deren unterem Teil in der Länge verlaufende Schürgassen vorgesehen sind, werden an den Schrägseiten und oben gut mit Lehm verschmiert; alsdann wird in den Schürgassen mit Holz oder Stroh ein Feuer entzündet und dieses mit nachgelegtem Brennmaterial so lange unterhalten, bis die zwischen die einzelnen Ziegel gestreute Kohle in Glut geraten ist. Eine Abart ist der sog. Meilerofen mit festem Mauerwerk, in dem Schür- und Zuglöcher angebracht sind. Ein Meilerofen faßt wenigstens 100000 Ziegel; der Brand ist ungleich und unwirtschaftlich; trotzdem waren sie bis 1914 im Rheinland noch vielfach in Gebrauch, ebenso in England.



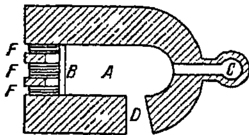


Abb. 16. Kasseler Ofen.

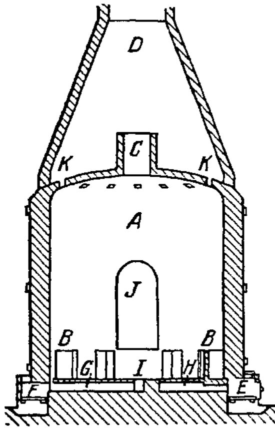
b) Der Kasseler Ofen. Dieser, auch liegender Töpferofen genannte Brennapparat (Abb. 16) findet sich sowohl in Ziegeleien wie in Töpfereien.

Der Ofen besteht aus einem länglichen Brennraum *A*, an dessen einer Schmalseite die Rostfeuerung *F* angebracht ist. Bevor die Flamme in den Brennraum tritt, durchstreicht sie den gitterförmig ausgebildeten Ständer *B*, welcher in seinem unteren Teil 2 oder 3 Schüröffnungen enthält, die sich als Schürkanäle unter der Herdsohle fortsetzen, um eine entsprechend starke Beheizung der Herdsohle zu ermöglichen. An dem der Feuerung gegenüberliegenden Ende ist der Abzug zum Kamin *C*; die Tür *D* zum Einsetzen und Ausnehmen des Brenngutes ist seitlich angebracht. Die Beheizung erfolgt also zum Teil indirekt (unter der Herdsohle), zum Teil direkt durch den Ständer; durch Ummantelung kann der Ofen auch zu einem Muffelofen mit lediglich indirekter Befeuerung ausgebildet werden.

2. Öfen mit steigender Flamme (stehende Öfen). *a)* Öfen mit aufsteigender Flamme.

α) Der Altdeutsche Ofen ist von rechteckigem Querschnitt und in seiner ältesten Form ohne Gewölbe, jetzt meistens mit Gewölbe versehen. An den Längsseiten des Ofens befinden sich

4—6 von einer Seite zur andern gehende Schüröffnungen zum Beheizen mit Holz, Kohle oder Torf. Das in ihnen entzündete Feuer durchzieht in aufsteigender Richtung die verschränkt gesetzten Ziegel und zieht aus den im Gewölbe vorgesehenen Öffnungen ab, die nach Bedarf durch aufgelegte Steine verschlossen werden. β) Der Steingutofen mit aufsteigender Flamme (Abb. 17) ist ein Rundofen mit einem unteren Scharfbrandraum *A* und einem oberen Glühraum *D*. In der Ringmauer des Ofens befinden sich meist 7 Rostfeuerungen; die Flamme steigt durch Öffnungen *K* und *C* in dem zwischen dem unteren und oberen Brennraum vorgesehenen Gewölbe von dem Scharfbrand- in den Glühbrandraum und von hier in den Schornstein. Der untere Scharfbrandraum dient entweder zum Biskuit- oder zum Glasurbrand.



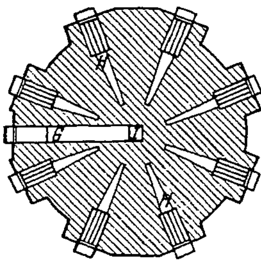


Abb. 17. Steingutofen mit aufsteigender Flamme.

Werden in der Ringmauer Züge vorgesehen, die mit dem unter der Sohle befindlichen Kanalnetz verbunden sind, und werden die Durchtrittsöffnungen des Gewölbes geschlossen, so entsteht der Ofen mit überschlagender Flamme (Abb. 18), in dessen unterem Raum das Steingutbiskuit gebrannt bzw. Porzellan glatt gebrannt wird; in dem oberen Raum wird Porzellan bei niederer Temperatur verglüht.

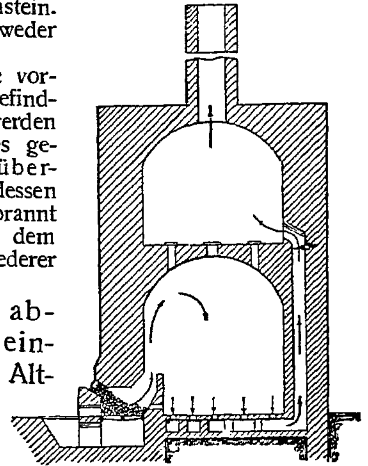


Abb. 18. Rundofen mit überschlagender Flamme.

b) Öfen mit auf- und absteigender Flamme. *α*) Der Steinzeugofen (Abb. 19) ist wie der Altdeutsche Ofen von rechteckigem Querschnitt und an den Langseiten mit 3—6 Rostfeuerungen versehen (s. auch Bd. VIII, 145). Das Ofengewölbe ist geschlossen.

Die Flamme steigt über im Ofeninnern angebrachte Feuerbrücken zur Höhe des Ofengewölbes auf, wird von diesem zurückgeworfen und durchstreicht das Brenngut von oben nach unten. Die Abzugsöffnungen in der Sohle sind mit einem unter dem Herd ausgebildeten Kanalnetz verbunden, von wo aus die abziehenden Gase entweder direkt in den Schornstein geführt oder bei der Aneinanderkupplung mehrerer Öfen zum Vorwärmen in einen zweiten Ofen geleitet werden. Der Ofen dient zum Brennen von Ziegeln, Terrakotten, Steinzeugröhren u. s. w. Um die Hitze der abgebrannten Öfen besser auszunutzen, werden häufig mehrere dieser Öfen miteinander gekuppelt.

Anstatt zur Vermeidung von Wärmeverlusten die Rauchgase zur Vorwärmung zu benutzen, wird die Wärme auf indirektem Wege für den im Brande befindlichen Ofen ausgenutzt, indem die entweichenden Feuergase die Wärme an einen Regenerator abgeben. Dieses Prinzip ist ausgebildet in dem β) Periodischen Ofen mit Halbgasfeuerung und Wärmeregenerator von MENDHEIM (Abb. 20). Die Übertragung der Wärme aus der durch die Sohle abziehenden Flamme

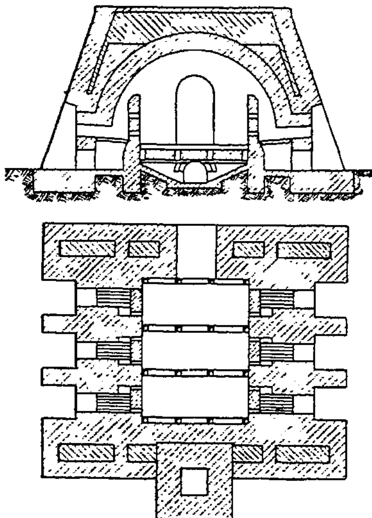


Abb. 19. Steinzeugofen mit auf- und absteigender Flamme.

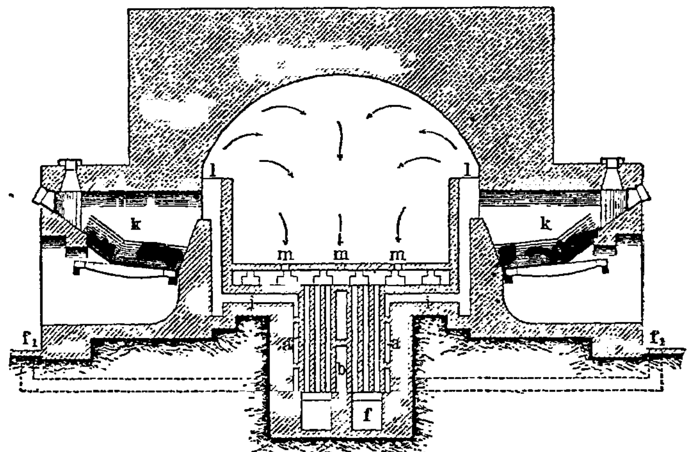


Abb. 20. MENDHEIM-Ofen mit Wärmeregenerator.

auf die Verbrennungsluft geschieht durch einen aus Formsteinen zusammengesetzten Gegenstromapparat *b*, welcher unterhalb der Sohle angeordnet ist. Dieser besteht aus einer zur Zuleitung der Verbrennungsluft dienenden Anzahl von Röhren, welche von außen durch die abziehende Flamme erhitzt werden, während die Verbrennungsluft durch das Innere der Röhren zieht und dadurch erwärmt wird, so daß die zur Verbrennung dienende Luft durch die Kanäle *i* den Feuergasen in hocherhitztem Zustande zugeführt wird; die Halbgasfeuerungen *k* werden zu Beginn des Brandes wie gewöhnliche Feuerungen betrieben; zeigt der Ofen in allen Teilen Rotglut, so verstärkt man die Brennstoffschicht auf den Rosten derart, daß sie nicht mehr Flammen, sondern Generatorgase entwickeln. Gleichzeitig werden die bis dahin verschlossenen Kanalmündungen geöffnet, welche der Verbrennungsluft durch f_1 den Zutritt zu dem durch die abziehenden Gase bereits hocherhitzten Regeneratorsystem gestatten. Durch die Ausnutzung der hocherhitzten Verbrennungsluft wird eine Ersparnis an Brennmaterial und an Brenndauer herbeigeführt. Der Ofen ist vorwiegend in der feuerfesten Industrie in Gebrauch.

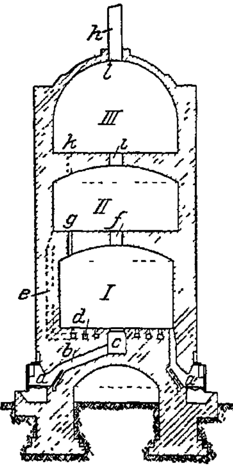


Abb. 21. Porzellanbrennofen der STAATLICHEN PORZELLANMANUFAKTUR, Berlin.

c) Der aus dem Steingutofen mit aufsteigender Flamme hervorgegangene Porzellanbrennofen (Abb. 21) ist ein mehretagiger Rundofen, der zur besseren Ausnutzung des Brennstoffes mit überschlagendem Feuer betrieben wird.

Der Ofen wird meistens mit 3 übereinanderliegenden Brennräumen gebaut, deren unterster als Scharfbrandraum *I* zum Glattbrennen des Porzellans dient. Der darüberliegende Brennraum *II* dient als Verglühofen des Porzellans, der oberste Raum *III* zum Ausglühen der Schamottekapseln. Das Feuer gelangt von 7–9 im Mantelmauerwerk des Ofens angebrachten Rostfeuerungen (Halbgasfeuerungen) *a a'* in den Glattbrennraum, steigt hinter Feuerbrücken von halber Höhe des Brennraums auf, wird vom Gewölbe zurückgeworfen und durch Öffnungen *d* in der Herdsohle und durch Kanäle unter der Sohle vermittels senkrecht in dem Mantelmauerwerk zwischen den Feuerungen aufsteigender Kanäle *e* in den oberen Verglühraum *II* geführt. Durchbrechungen *k* im Gewölbe des Verglühraums *II* leiten die abziehende Flamme in den obersten Raum *III*, von wo der Austritt in den Schornstein *h* erfolgt. Die Abb. 21 zeigt den großen Ofen der STAATLICHEN MANUFAKTUR in Berlin; dieser hat 9 Feuerungen, von denen 6 (*a'*) an der Peripherie, 3 (*a*) in der Mitte des Ofens angreifen. Die Feuergase der letzteren streichen durch die Kanäle *b* nach der Feuerbüchse *c*. Die Schlitze *g* und die Öffnung *f* dienen zur Flammenführung, bis der Ofen genügend Zug hat, und sind mit Schiebern versehen. Der Aufwand an Brennstoff beträgt bei einer mittleren Temperatur von SK 16–17 für Hartporzellan in diesem etwa 38 m^3 fassenden Ofen ungefähr 3 *t* Braunkohle und 6 *t* Steinkohle, die Brenndauer etwa 30^h. Über die Erzeugung des Heizgases für diese Ofen aus Braunkohlenbriketts s. *Sprechsaal* **1912**, 254, 305; **1919**, 268, und STEGER, Wärmewirtschaft in der keramischen Industrie, Dresden **1927**, S. 44.

II. Öfen mit ununterbrochenem Betrieb.

1. Öfen mit wandernder Brennzone und streichender Flamme. *a)* Der Ringofen von HOFFMANN. Der Ringofen von FRIEDR. HOFFMANN (1858) besteht aus einem in sich zurückkehrenden Brennkanal *B*, in welchem die innerhalb des Brenngutes entwickelte Flamme dieses in waagerechter Richtung durchzieht.

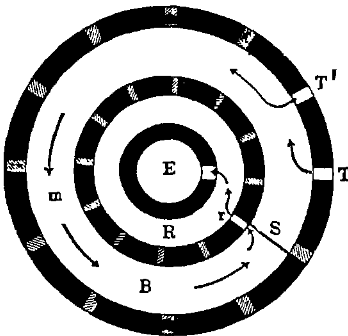


Abb. 22. Schematische Darstellung des Ringofens von HOFFMANN.

An der äußeren Ringmauer sind eine Anzahl (meist 14–18) Öffnungen (Türen) *T* zum Einsetzen und Auskarren der Ware vorgesehen; den zwischen je 2 Türen liegenden Raum nennt man eine Abteilung. Die innere Ringmauer enthält ebensoviele Füchse oder Rauchabzüge, welche in den Rauchsammler *R* münden, der mit dem Schornstein *E* in Verbindung steht. Die Abteilungen werden gegeneinander mit Schiebern *S*, die früher aus Eisen, jetzt meist aus Papier bestehen, verschlossen. Der Betrieb des Ofens läßt sich an der Abb. 22 erläutern.

Der Brennkanal *B* von etwa 80 *m* Länge ist durch den Schieber *S* geschlossen. Die beiden Türen *T* und *T'* sind geöffnet; alle anderen Türen sind durch Mauerwerk verschlossen; der vor dem Schieber *S* befindliche Rauchabzug *r* ist geöffnet; die anderen Abzüge sind durch Ventile geschlossen. Der Brennkanal in der Pfeilrichtung zwischen *T* und *S* ist mit Ziegeln besetzt; die zunächst *T* befindlichen, schon gebrannten Steine kühlen ab; bei *m* befindet sich das Vollfeuer; die diesem in der Pfeilrichtung zuströmende Verbrennungsluft erwärmt sich an den heißen gebrannten Steinen und kühlt diese ab; die zwischen *m* und *S* befindlichen Ziegel stehen im Vorfeuer bzw. in der Anwärmung; die abziehenden Gase werden dem Rauchsammler *R* durch den geöffneten Fuchs *r* zugeführt. Die letzte Abteilung nach *S* zu ist mit frischen Formlingen gefüllt. Durch diese Betriebsweise wird dem Verbrennungsherd nur hocherhitzte Luft von etwa 1000° zugeführt, und die von *m* abströmenden Gase werden zur Vorwärmung der ungebrannten Ziegel voll ausgenutzt, aus denen sie

mit einer Temperatur von etwa 120° in den Rauchsammler gelangen. Sind die zunächst *T* befindlichen gebrannten Ziegel genügend abgekühlt, so wird die nächste in der Pfeilrichtung liegende Tür geöffnet; die erste zwischen *S* und *T* liegende Abteilung wird mit frischen Steinen gefüllt und dann wieder mit einem Schieber geschlossen; die Türen werden vermauert. Alsdann werden die zwischen *T* und *T'* befindlichen Ziegel ausgefahren. Die neu eingesetzten Ziegel befinden sich nun zwischen 2 Papierschiebern; bevor man den Schieber *S* zerreißt und die abziehenden Gase an die kalten Ziegel heranläßt, werden die zwischen den Papierschiebern eingeschlossenen Ziegel entweder durch außen aufgestellte besondere Schmauchöfen oder durch Entnahme von heißer trockener Luft aus den abgebrannten Kammern angewärmt. Die Beheizung erfolgt von oben her durch Öffnungen im Gewölbe in der Art, daß die eingestreute Kohle in Heizschächten über den ganzen Querschnitt des Brennkanals, der dadurch als Rost ausgebildet ist, verteilt wird.

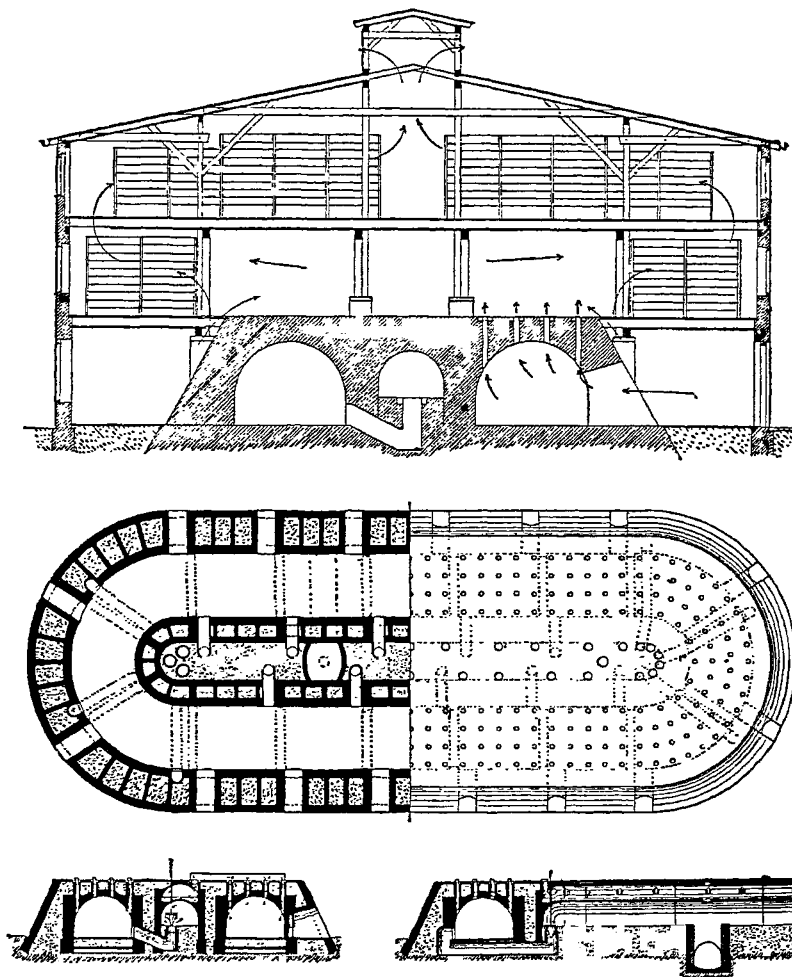


Abb. 23. Ofen mit unterem Rauch- und darüberliegendem Schmauchkanal von HOFFMANN.

Die neueren Öfen haben einen oblongen Querschnitt; hierdurch wird ein gleichmäßigerer Fortschritt des Feuers an der kürzeren Innen- und längeren Außenmauer sichergestellt. Diese planmäßig durchgeführte Vorwärmung der Verbrennungsluft und Ausnutzung der abziehenden Flamme zum Ausschmauchen des Brenngutes brachte gegenüber den Einzelöfen eine Brennstoffersparnis von etwa 66%. Täglich wird wenigstens eine Abteilung ausgefahren und eine neu gefüllt. Bei einem Fassungsraum von 20 000 Ziegeln je Abteilung bedeutet dies bei jährlich 300 Brenntagen eine Jahreserzeugung von 6 000 000 Ziegeln. Dadurch war die Ziegelfabrikation auf die Massenproduktion eingestellt und bei einem Brennbedarf von etwa 150 *kg* Kohle eine erhebliche Verbilligung des so wichtigen Baustoffs bewerkstelligt. Die neuere Ofenkonstruktion zeigt die Abb. 23. Durch Einbau besonderer Heizschächte erreicht man das Fernhalten der Kohle und Asche von dem Brenngut. Durch Einführung besonderer Beschickungsapparate hat man eine mechanische und gleichmäßigere Zufuhr des Brennstoffes und dadurch weitere Ersparnisse an Brennmaterial erzielt (CLAUS, Schürapparate, Tonind.-Verlag **1929**).

Für kleinere Betriebe benutzt man die sog. verkürzten Ringöfen oder Zickzacköfen (BÜHRER, HABLA, *Tonind.-Ztg.* **1929**, 1537), bei welchen das Feuer nicht in einer Kreislinie oder einem Oval, sondern durch die nebeneinander angeordneten Kammern zickzackartig geführt wird.

b) Gasofen von ESCHERICH. An Stelle der Heizschächte werden von ESCHERICH zur Beheizung mit Generatorgas besonders konstruierte Röhren aus feuerfestem Ton verwendet, in die das Gas von oberhalb der Ofendecke her eingeleitet wird.

Die Zugrichtung bleibt eine streichende. Diese Öfen haben dem gewöhnlichen Ringofen gegenüber den Vorteil, daß infolge der Beheizung mit Gas die Berührung des Brenngutes mit der Kohle fortfällt. Sie werden daher zum Brennen besserer Waren (Verblendziegel, Steinzeugröhren u. dgl.) benutzt.

2. Öfen mit wandernder Brennzone und auf- und niedersteigender Flamme. *a)* Ringöfen mit Heizwänden. Um die streichende Richtung der Flamme in eine auf- und absteigende umzuwandeln und dadurch einen Temperaturausgleich

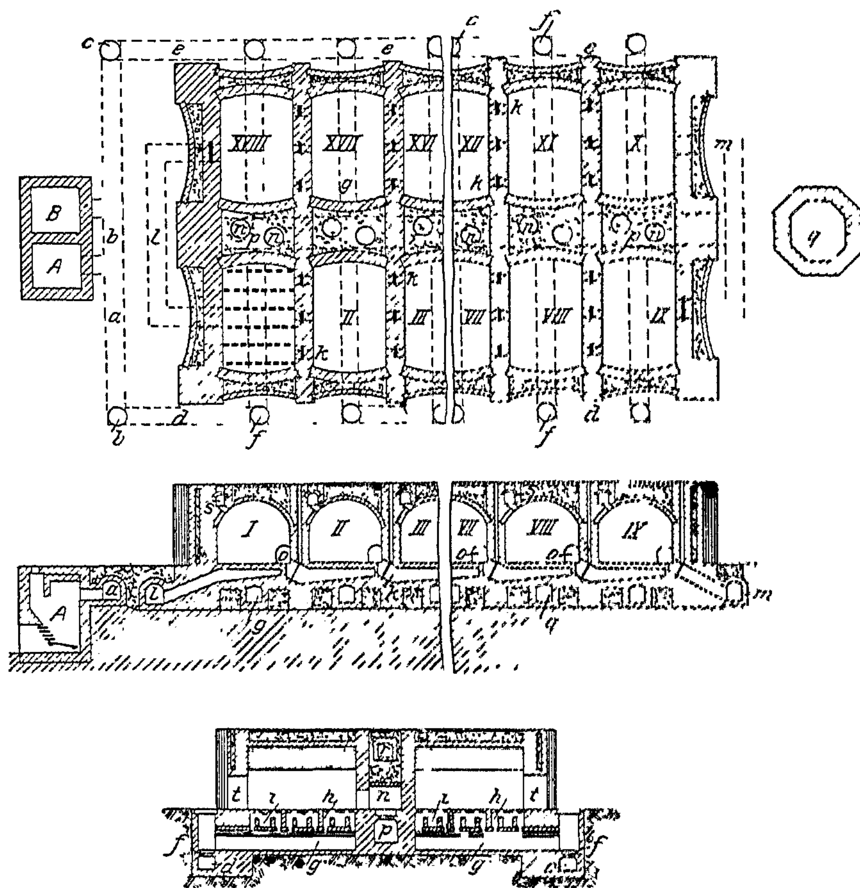


Abb. 24. Gaskammerofen von MENDHEIM.

über den ganzen Ofenquerschnitt zu erreichen, hat man die Heizschächte in feststehende gemauerte Heizwände (HÄDRICH, SPITTA, DANNENBERG, DIESENER, HIELSCHER) umgewandelt. Die auf- und absteigende Flamme gewährleistet einen gleichmäßigeren Brand, hochwertigere Ware und eine weitere erhebliche Ersparnis an Brennstoff.

b) Kammerringöfen. Die feste Heizwand führt unmittelbar zum Kammerringofen (DIESENER, DANNENBERG, WOLF u. s. w.).

Die Heizungen sind in der Trennungswand oder an den Längsseiten der Kammern angebracht; die Verbrennungsluft wird an dem abkühlenden Brenngut vorgewärmt und die abziehende Hitze zum Vorwärmen (Schmauchen) des Brenngutes ausgenutzt. Je nach Bedarf kann eine Kammer ausgesetzt oder höher befeuert werden, oxydierend oder reduzierend gebrannt, auch eine langsamere Kühlung als im offenen Ringofen durchgeführt werden.

c) Kammeröfen mit Gasfeuerung. Bei diesem von G. MENDHEIM ausgebildeten Ofentyp ist der Ringofen in eine Anzahl selbständiger Ofenkammern zerlegt, welche nur durch absperrbare Züge in ihren gemeinschaftlichen Zwischenwänden in Verbindung stehen.

Die vorgewärmte sog. sekundäre Verbrennungsluft mischt sich mit den Brenngasen im gesamten Brennraum, nicht in unbestimmten Verhältnissen wie beim Gasringofen, sondern in annähernd bestimmbaren Proportionen an denjenigen Stellen, an denen das Generatorgas und die Luft gemeinsam eintreten. Die Vorwärmung und die Abkühlung gehen von Kammer zu Kammer schrittweise vor sich (Abb. 24). Das im Generator *A* bzw. *B* erzeugte Gas wird durch die Kanäle *a*, *d* und *e* zu den Kammern geführt durch das Einlaßventil *f* an jeder Kammer; man kann also die Einströmung des Gases auf die Kammer beschränken, die sich gerade im Feuer befindet; es steigt durch die Öffnungen *h* in die Höhe und mischt sich mit der stark erhitzten Luft, welche durch die Kanäle *i* aus der abgebrannten Kammer einströmt. Gas- und Luftgemenge entzünden sich beim Austritt aus der Ofensohle der Kammer.

Der MENDHEIM-Ofen hat zahlreiche Anwendungen gefunden zum Brennen von feuerfesten Erzeugnissen, Steingut, Steinzeug, Mosaikplatten und Porzellan. (Die Staatliche Porzellan-Manufaktur in Berlin hat seit 1871 den gleichen MENDHEIM-Ofen dauernd in Betrieb.)

Andere Anordnungen bezüglich des Ein- und Austritts des Gases und der Luft in die Kammern s. GRANGER-KELLER, S. 181.

3. Öfen mit feststehender Brennzone. Die Brennstoffersparnis im Ringofen könnte noch größer sein, wenn nicht durch den Umlauf des Feuers das abgekühlte Mauerwerk immer von neuem erwärmt werden müßte. Dies erfordert nicht nur einen unnötigen Hitzeaufwand, sondern auch durch das abwechselnde Heiß- und Kaltwerden des Mauerwerks eine starke Beanspruchung desselben durch Dehnung und Zusammenziehen. Diese Übelstände werden durch den Kanalofen (BOCK) vermieden, da sich das Feuer immer an der gleichen Stelle befindet.

Da außerdem die Abmessungen des Kanalofens in Breite und Höhe sehr viel geringer sind als bei einem Ringofen mit gleicher Tagesleistung, so ergibt sich ein sehr viel geringerer Aufwand an Mauerwerk, zugleich aber auch ein schnellerer Verlauf des Brennprozesses. Das Brenngut wird auf Plattenwagen den abziehenden Feuergasen entgegengeführt; die Wagen laufen auf Schienen und tauchen mit einer Nase behufs luftdichten Abschlusses seitlich in mit Sand gefüllte Rinnen (s. Bd. VIII, 157, Abb. 44), so daß eine Ausstrahlung der Wärme aus dem Brennraum nach dem unteren Eisenwerk hin vermieden wird. Durch die abziehenden Gase findet die Vorwärmung des Brenngutes statt. Vom Austrittsende gelangen die beladenen Wagen ins Freie, so daß sowohl das Beladen wie das Entladen ohne Belästigung durch Wärme stattfinden kann. Der Kanalofen ist auch für Gasfeuerung eingerichtet und in neuerer Zeit als Tunnelofen durch FAUGERON, LENGERSDORF, KERAM. INDUSTRIE-BEDARFS A. G. u. a. zum Brennen von Porzellan, Steingut und feuerfesten Waren ausgebildet worden. Da die einzelnen Wagen durch Scheidewände abgeschlossen sind, wird ein System einzelner wandernder Kammern gebildet, in denen eine gleichmäßige Erhitzung des Brenngutes stattfindet und sowohl oxydierend wie reduzierend gebrannt werden kann.

B. Öfen mit indirekter Befeuerung des Brenngutes.

I. Öfen mit zeitweiligem Betrieb.

Hierher gehören die gewöhnlichen Muffelöfen zum Einbrennen der Porzellanfarben und Emaillen sowie für kleinere Betriebe zum Aufbrennen von Steingutglasuren.

Sie sind von kofferartiger Form mit schwach gewölbter oberer Seite, zuweilen auch von halbkreisförmigem Querschnitt; ihre vordere Seite ist offen und mit einer mit Schaurohr versehenen Platte (Vorsetzer) verschließbar. Die Feuerung liegt unter der Muffel und umspült sie von allen Seiten. Sie werden entweder aus einem Stück hergestellt oder an den Umfassungswänden aus Hohlziegeln, in denen die Flamme hochsteigt (s. auch Bd. VIII, 159). Auch der Kasseler Ofen (s. S. 68) kann als Muffelofen ausgebildet werden, indem man, wie es vielfach geschieht, das Brenngut durch Einbau von Platten an den Wänden vor der direkten Einwirkung der Flamme schützt.

II. Öfen mit ununterbrochenem Betrieb.

Mehrere nebeneinanderliegende Muffeln sind zu einem für ununterbrochenen Betrieb geeigneten System zusammengeschlossen.

Die mittelste Muffel ist die eigentliche Schmelzmuffel, die allseitig von aufsteigendem Feuer umspült wird; die Flamme zieht über die seitlich gelegene Vorwärmemuffel, diese umspülend, von oben nach unten zu ab. Auf der andern Seite der Schmelzmuffel liegt die Kühlmuffel, die nicht beheizt, sondern nur durch die Ausstrahlung der Schmelzmuffel schwach erwärmt wird. Das Brenngut durchwandert auf schmiedeeisernen Platten oder in Kästen aus Eisenblech erst die Vorwärmemuffel von unten nach oben, dann die Schmelzmuffel von oben nach unten und gelangt dann in die Kühlmuffel. Bei dieser Betriebsweise werden die mit Geschirr besetzten Platten also in bestimmten Zeitabschnitten aus der einen Muffel herausgezogen und in den andern Raum hineingeschoben; man nennt diese Muffel daher Zugmuffel; das Geschirr wandert durch die feststehende Brennzone. Um das durch diese Betriebsweise bedingte häufige Umsetzen der Geschirrplatten zu vermeiden, hat FÜRBRINGER nach dem Prinzip des Kanalofens einen Tunnelmuffelofen mit feststehender Brennzone konstruiert; das Geschirr wird in auf Tonkugeln laufenden Schmelzkörben durch die Vollglutzone geschoben. Der Ofen ist je nach der Größe 3schenkelig (hufeisenförmig) oder nur geradlinig wie der bekannte Kanalofen. Demselben Zwecke dient der Kerabedarf-Muffelofen (Bd. IV, 830, Abb. 401/2).

HELZEL hat den Muffelkanal ringförmig gestaltet und mit einer sich auf Rädern drehenden Sohle versehen. An dem der Feuerung gegenüberliegenden Teil ist der Ring geöffnet zum Einsetzen und Herausnehmen der Ware (s. auch K. SCHMARJE, *Keram. Rdsch.* **1926**, 734).

Als Glasurbrennofen ist endlich der Tunnelofen von DRESSLER (Abb. 25) zu nennen, welcher mit Gasfeuerung versehen ist. Die Feuergase, welche mit dem Brenngut nicht in Berührung kommen,

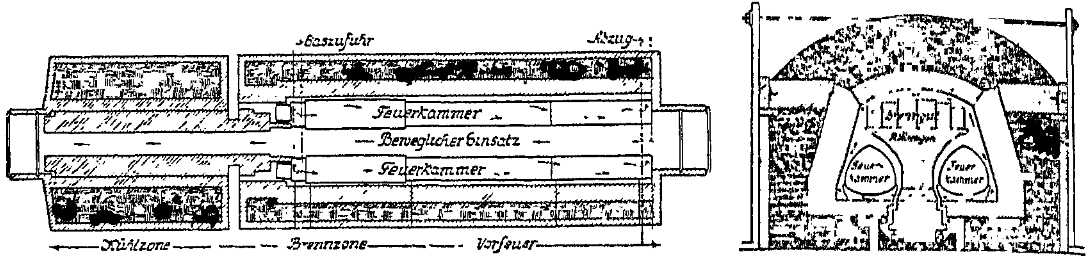


Abb. 25. Tunnelofen von DRESSLER.

werden durch besondere Feuerkammern geleitet, aus denen sie durch einen Ventilator abgesaugt werden. Zur Erhitzung dieser Feuerkammern oder Heizrohre wird Koksgeneratorgas in sie geleitet und die Verbrennung durch Luft bewirkt, welche annähernd Garbrandtemperatur besitzt. Die Luft, welche das Erhitzen des Brenngutes herbeiführt, umspült die Heizrohre und überträgt die Wärme auf das Brenngut.

C. Die Auswahl der Öfen je nach Art des zu brennenden Erzeugnisses.

Die Frage, welcher Ofen je nach Art des geformten Erzeugnisses in Betracht kommt, hängt einerseits von dem Charakter des Erzeugnisses, von dem durch seine Eigenart bedingten Temperaturanstieg, von der für den Ausbrand benötigten Flammenbeschaffenheit und Temperaturhöhe, andererseits von der Frage, ob der zu erwartende Auftragsbestand auf einen Großraumbetrieb eingestellt werden kann und ob es sich um die Herstellung billiger Massengüter von großem Gewicht oder hochwertiger Kleinkunst handelt. Zu berücksichtigen sind ferner das Verhältnis der Anlagekosten zu dem Umfang der Fabrikation, der Raumbedarf und der Brennstoffverbrauch je m^3, endlich die Frage der Mechanisierung des Betriebes. Bezüglich der Ausnutzung des Brennstoffes sei auf das Wärmediagramm, Abb. 26, des Rundofens und dasjenige eines Tunnelofens einschließlich Gasgenerator, Abb. 27 (URBSCHAT in „Die Hütte“ **1927**, 619, und M. SPINDLER, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1922**, 171), hingewiesen.

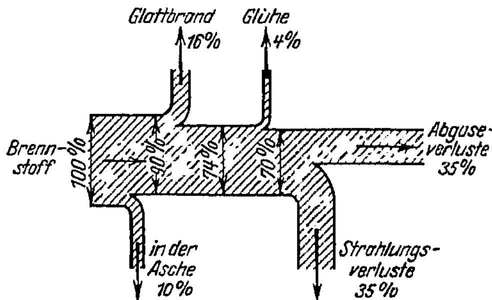


Abb. 26. Wärmediagramm des Rundofens.

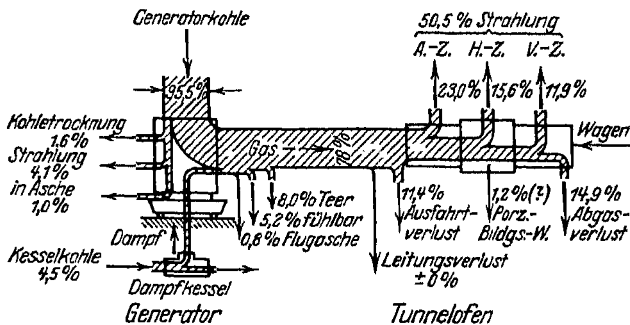


Abb. 27. Wärmediagramm für einen Tunnelofen einschließlich Gasgenerator.

D. Hilfsöfen.

1. Die Glasurschmelzöfen. Sie dienen zum Schmelzen der Steingut- und Töpferglasuren und zum Schmelzen der Flüsse für Porzellanfarben. Sie sind als Wannenöfen oder als Tiegelöfen ausgebildet.

a) Die Wannenöfen (Abb. 28) bestehen aus einer flachen Wanne *c* zur Aufnahme des Schmelzgutes; das Feuer streicht von der Feuerung *a* über die Wanne und wird unter ihr durch die Züge *e* abgeführt. Die Öffnungen *i* im Ofengewölbe dienen zum Nachschütten von Glasurversatz. Um das Anschmelzen der Glasur an den Schamotteteilen der Wanne zu verhindern, wird diese vor Einbringen des

Glasurversatzes mit grobkörnigem Quarzsand am Boden und an den Wänden ausgekleidet. Nachdem die Wanne ausgeschmolzen ist, läßt man nach einiger Abkühlung durch die Öffnungen *i* Wasser auf die geschmolzene Glasur tropfen, um den Inhalt der Wanne zum Zerbersten zu bringen, wodurch das Herausnehmen der erkalteten Glasur erleichtert wird. Neuere Wannenöfen s. *D.R.P.* 475 511, DIEDIER.

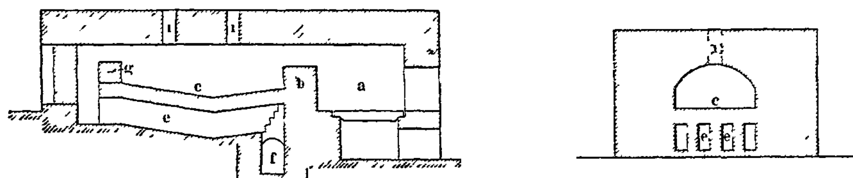


Abb. 28. Wannenofen.

b) Die Tiegelöfen (s. Bd. IV, 422, Abb. 263, und Bd. VIII, 159) haben den Vorzug des kontinuierlichen Betriebes und bieten die Möglichkeit, gleichzeitig verschiedenartige oder verschiedenfarbige Glasflüsse nebeneinander zu schmelzen. Die Tiegel sind am Boden mit einem Loch versehen, die Glasur fließt in dünnem Strahl aus und wird in unter dem Schmelzraum stehenden, mit Wasser gefüllten Gefäßen abgeschreckt. Ein 3-Tiegel-Ofen verbraucht zum Schmelzen von 100 *kg* Glasurversatz (etwa 90 *kg* trockener Schmelze) etwa 100 *kg* Steinkohle und 60 *kg* Koks.

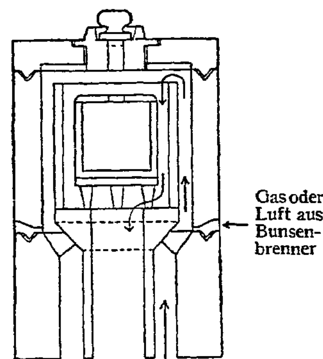


Abb. 29. Schematischer Schnitt eines Kapselofens mit Gasbeheizung der TONINDUSTRIE, Berlin.

2. Die Ascheröfen sind offene Muffel- oder Flammöfen, in denen granuliertes Blei und Zinn bei gelinder Rotglut unter fortwährendem Rühren entweder von Hand mit eisernen Krücken oder durch mechanische Rührapparate oxydiert wird. Man kann in 10^h etwa 300 *kg* Zinn-Blei-Asche gewinnen.

3. Die Versuchsöfen sind mit Gas oder Elektrizität oder mit festen Brennstoffen betriebene Öfen zu dem Zweck, Versuchsbrände im kleinen auszuführen.

Sie dienen zur Herstellung der verschiedenen keramischen Erzeugnisse, ihrer Glasuren und Farben und, um sich über deren Verhalten beim Brennen in oxydierendem und reduzierendem Feuer ein Bild zu machen, bevor kostspielige Versuche im großen vorgenommen werden. Dabei gestatten diese Öfen, die Versuche so zu gestalten, daß ihr Ergebnis dem Brennprozeß im großen möglichst nahekommt. Zugleich dienen sie auch zur Ermittlung der Schmelzbarkeit der Rohstoffe (Kaolin, Schieferton, Quarzit, Magnesit, Chromit u. s. w.) sowie zur Bestimmung der Feuerfestigkeit der Schamottesteine, Dinas- und Silicasteine bei den höchsten in der Technik erreichbaren Temperaturen.

Die Gasöfen werden entweder *a)* mit runden zylindrischen Kapseln zur Aufnahme der Brennproben, *b)* mit Schmelztiegeln zum Durchtropfen der geschmolzenen Glasuren und Farbflüsse oder *c)* als rechteckige Muffelöfen ausgeführt.

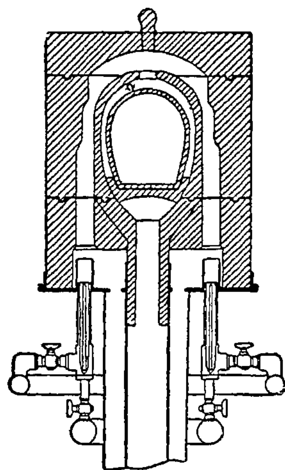


Abb. 30. HEINECKE, Gas-Muffelofen mit Preßluftzuführung der TONINDUSTRIE, Berlin.

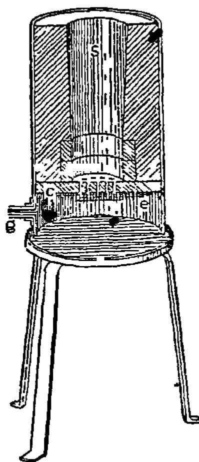


Abb. 31. DEVILLE-Ofen. *g* Preßlufteintritt; *c* Rost.

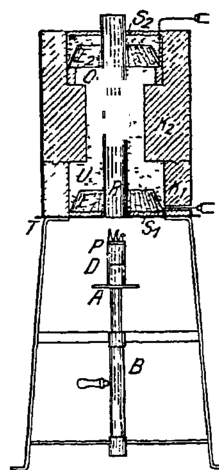


Abb. 32. Elektrisch beheizter Kohlegrieß-Widerstandsofen.

Die Öfen können, sofern Gas zur Verfügung steht, an jeden zugkräftigen, für Zimmeröfen als Abzug dienenden Schornstein angeschlossen werden. Der Ofen (Abb. 29) dient vorwiegend zum Brennen von Erzeugnissen, die eine etwas langsamer ansteigende Hitze verlangen; der Ofen kann gleichfalls mit Tropftiegeln zum Einschmelzen von Glasflüssen versehen werden. Zum Aufbrennen von Glasuren mit Farben dient der Gas-Muffelofen (Abb. 30). Die mit Preßluftzuführung eingerichteten Öfen dienen zur Erreichung möglichst hoher Hitzegrade. In dem Kapselofen können mit Leuchtgas (Heizwert 5000 *W. E.*) unter Preßluftzuführung Temperaturen bis etwa SK 30 erzielt werden. Über den Gasverbrauch und die erreichbare Temperatur in den einzelnen Öfen gibt die Druckschrift des CHEMISCHEN LABORATORIUMS FÜR TONINDUSTRIE PROF. DR. SEGER & E. CRAMER G. M. B. H., Berlin, NW. 21, genauen Aufschluß.

Zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Kaolin, plastischem Ton, Schieferton, Quarzit, Magnesit, Chromit u. s. w. dient, sofern nicht elektrischer Strom zur Verfügung steht, der DEVILLE-Ofen (Abb. 31). Er ist ein mit Retortengraphit beheizter Gebläseofen. Die zu untersuchenden Proben werden mit den SK in einen Tiegel gesetzt und dieser in dem unteren Teil des Schachtes *S* auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Ist elektrischer Strom vorhanden, so bevorzugt man den elektrisch beheizten Kohlegrieß-Widerstandsofen (Abb. 32). Er enthält als Heizschacht das Rohr *R*, in das von unten her die Proben eingeführt werden. Die Zuführungsstellen für den elektrischen Strom liegen in den Elektroden E_1 und E_2; als Heizwiderstand dient Kohlegrieß von bestimmter Körnung. Zum Betrieb der Ofen ist ein Strom von 70–110 *V* und 100–150 *Amp.* je nach Größe erforderlich. Gegenüber dem DEVILLE-Ofen bietet der elektrische Ofen folgende Vorzüge: 1. Die Brennproben können während der Versuchsdauer mit Hilfe eines Spiegels jederzeit beobachtet werden. 2. Der Versuch kann jederzeit unterbrochen werden; dadurch erhält man einen Einblick in die Sinter- und Schmelzvorgänge. 3. Die Temperatur kann lange Zeit auf gleicher Höhe gehalten werden. Außerdem ist der Betrieb sauber und die Bedienung einfach. Der Ofen brennt mit leicht reduzierender Atmosphäre. Die erreichbare Temperatur geht bis SK 40 bei den kleineren und bis 28–30 bei den größeren Öfen. Letztere können auch als Glasurschmelzöfen mit Kapseln betrieben werden unter Zuhilfenahme besonderer Vorrichtungen zur Behebung der reduzierenden Brennatmosphäre.

Die Veredelung der Tonwaren durch Oberflächenschmuck. Die Veredelung der Oberfläche der Tonwaren geschieht entweder durch Glätten, d. h. Polieren, oder durch Überziehen des Scherbens mit einer dünnen, weiß oder farbig brennenden Schicht, welche durchlässig, gesintert oder geschmolzen sein kann.

a) **Glätten und Polieren.** Das Glätten und Polieren der Oberfläche des Scherbens geschieht entweder in lederhartem oder völlig trockenem Zustande, also vor dem Brennen – die Oberfläche erscheint nach dem Brennen mattglänzend –, oder der Formling wird nach dem Brennen wie Glas matt geschliffen, dann auf Hochglanz poliert. Bei ersterem Verfahren kann der Formling vor dem Glätten noch mit einem Beguß überzogen sein, um seiner Oberfläche eine besondere Farbe zu verleihen. Dies geschieht z. B. bei den Nachbildungen der altrömischen Terra-sigillata-Erzeugnisse nach dem Verfahren von FISCHER, Bamberg (*D. R. P.* 206 395). Mit der Bearbeitung in lederhartem Zustande geht häufig Hand in Hand ein Eindrücken oder Ausbuckeln der Form bzw. ein Einritzen oder Einschneiden geometrischer Figuren und Ornamente. Auch das Polieren des gebrannten Gegenstandes kann zur Hervorbringung von Mustern dienen oder auf die ganze Schaufläche ausgedehnt werden. Durch die Politur erhält die Oberfläche einen Glanz, dessen Wirkung derjenigen der Glasur durchaus ebenbürtig ist.

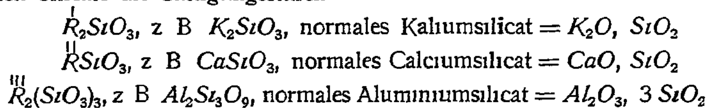
b) **Beguß (Engobe).** Erzeugnisse, welche aus unreinem Ton oder aus zu grobkörniger Masse hergestellt sind, überzieht man, um ihnen eine gleichartige Farbe oder eine feinkörnige Oberfläche zu geben, mit feinerer Tonmasse, die durch Zusatz von Ocker, Rötel, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, Kobaltverbindungen u. s. w. einen besonderen Farbton erhält. Grundmasse und Überzug müssen hinsichtlich der Schwindung beim Trocknen und Brennen genau übereinstimmen. Das Auftragen geschieht durch Begießen, Bespritzen oder Eintauchen, oder es wird, wie bei der Herstellung der Schamottekacheln nach Meißner Art, der Beguß als Blatt aufgelegt bzw. in die Gipsform als dünne Lage eingelegt oder eingegossen und dann die gröbere Masse hinterformt, bzw. beim Trockenpressen von Wand- oder Fußbodenplatten auf hydraulischen Pressen wird die etwa 1 *mm* starke Engobeschicht als Pulver in die Form gebracht und Hinterform- und Vorformmasse durch Pressen miteinander vereinigt. Der *Schmelzp.* der Begußmasse wird im allgemeinen demjenigen der Grundmasse angepaßt. Sie behalten beim Pressen entweder ein toniges Aussehen oder können auch den Charakter einer glasigen matt- oder halbglänzenden Fritte annehmen und werden im letzteren Falle richtiger als Mattglasuren bezeichnet.

c) **Glasuren.** Die Glasuren sind als glasartige Überzüge dazu bestimmt, einen porösen Scherben gegen das Eindringen von Gas, Flüssigkeiten, Fett od. dgl. abzuschließen oder einem dichten Scherben als Schmuck eine glatte, meist glänzende Oberfläche zu geben, so daß das Erzeugnis durch Abwaschen leicht gereinigt werden kann. Sie bestehen wie das Glas aus Kieselsäure und mehreren Basen, und man unterscheidet je nach ihrer Zusammensetzung schwerflüssige und leichtflüssige Glasuren. Besteht der Glasurversatz aus wasserunlöslichen Mineralien (Erd- oder Feldspatglasur), so ist das in feinkörnigem Zustande mit Wasser vermahlene Gemisch unmittelbar als Glasur verwendbar. Die Erd- oder Feldspatglasuren werden hergestellt aus feingemahlenem Quarz oder Sand, Feldspat, Cornish stone, Pegmatit, Kalkspat, Kreide oder Marmor und Kaolin oder Ton, häufig unter Zusatz von feingemahlenem Scherbenmehl. Die Erd- oder Feldspatglasuren sind schwerflüssig, kieselsäurereich und arm an Alkalien; sie werden vorwiegend auf Porzellan oder Steinzeug verwendet. Wird die Glasur aus löslichen Stoffen (Alkalicarbonate, Borate u. s. w.) aufgebaut, so müssen die wasserlöslichen Bestandteile zunächst durch Fritten mit Kieselsäure in wasserunlösliche Verbindungen übergeführt und dann auf der Naßmühle gemahlen werden, damit die Glasurzusammensetzung stets

gleichmaßig ist Diese Glasuren sind alkalireich und kieselsaurearm und daher leichtflussig, sie sind bleihaltig oder bleifrei, durchsichtig oder undurchsichtig, glanzend oder matt, farblos oder durch Metalloxyde gefarbt Die leichtflussigen Glasuren werden vorzugsweise auf Steingut, in der Topferei bzw in der Ziegelindustrie verwendet Die Alkalien konnen zum Teil durch Erdalkalien oder bleihaltige Rohstoffe ersetzt werden, als letztere kommen in Betracht Bleiglätte, Mennige, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) und Bleiglanz Wegen der Giftigkeit der Bleiverbindungen mussen die Arbeiter vor dem Einatmen von Glasurstaub geschutzt werden, da letzterer vom Speichel und vom Magensaft gelost wird und zu gichtischen Erkrankungen (Bleikolik) fuhrt Bei steigendem Kieselsauregehalt wird SiO_2 teilweise durch Borsaure ersetzt, um die Glasur leichtflussiger zu machen Als Trübungsmittel dient Zinnoxyd, das umso starker wirkt je feiner es in der Glasur verteilt ist Im Interesse der Wohlfeilheit kann es ersetzt werden durch Antimonoxyd, Zirkondioxyd (Terrar), Kryolith oder Knochenasche

Eine besondere Art der Glasuren ist die S a l z g l a s u r, die nicht als Glasurblei auf die Oberflache der Erzeugnisse aufgebracht, sondern durch Verdampfen von Kochsalz erzeugt wird, indem man gegen Ende des Brandes bei gleichzeitiger starker Rauchentwicklung Kochsalz in die Feuerungen oder in den Ofenraum streut (0,5–3 *kg* Kochsalz auf 1 m^3 Ofenraum) Das Salz zersetzt sich unter dem Einfluß der in den Feuergasen enthaltenen Wasserdampfe in Chlorwasserstoff und Natriumoxyd, welch letzteres sich mit den Bestandteilen des Scherbens zu einem Natriumsilicat verbindet Der Prozeß verlauft, wenn man annimmt, daß die in dem Scherben enthaltenen Tonerdesilicate bestehen aus Al_2O_3 $2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2$ nach folgender Formel $2\,NaCl + H_2O - x\,(Al_2O_3\ 2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2) = 2\,HCl + Na_2O + x\,(Al_2O_3\ 2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2)$ Die Zusammensetzung der Salzglasur schwankt nach MACKLER zwischen $1\,Na_2O\ 0{,}5\,Al_2O_3\ 2{,}8\,SiO_2$ und $1\,Na_2O \cdot 1\,Al_2O_3\ 5{,}5\,SiO_2$ und ist angereichert mit den in dem Scherben enthaltenen Alkali-, Kalk-, Eisen- und Tonerdeverbindungen (vgl auch W FISCHER, *Keram. Rdsch* **1927** und B NEUMANN und W FISCHER, *Sprechsaal* **1927**, 293)

Die Silicate der Glasuren sind Salze der Kieselsaure, die ihrer wahren Zusammensetzung nach zwar noch nicht bekannt ist, deren Verbindung H_2SiO_3 man jedoch als normale Kieselsaure bezeichnet, sie ist 2basisch, besitzt also 2 durch Metall vertretbare Wasserstoffatome. Bezeichnet man mit $\overset{I}{R}_2O$ irgend ein Oxyd eines 1wertigen Metalls wie K_2O, Na_2O, mit $\overset{II}{R}O$ ein Oxyd eines 2wertigen Metalls wie CaO, BaO und mit $\overset{III}{R}_2O_3$ das einen 3wertigen Metalls, z B Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, so ergeben sich fur die normalen Silicate die Sattigungsstufen

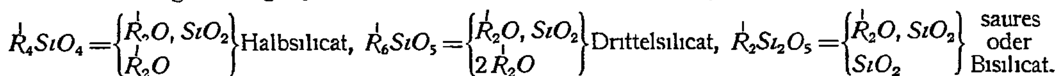


$\overset{I}{R}_2SiO_3$, z B K_2SiO_3, normales Kaliumsilicat $= K_2O,\ SiO_2$

$\overset{II}{R}SiO_3$, z B $CaSiO_3$, normales Calciumsilicat $= CaO,\ SiO_2$

$\overset{III}{R}_2(SiO_3)_3$, z B $Al_2Si_3O_9$, normales Aluminiumsilicat $= Al_2O_3,\ 3\,SiO_2$

Alle ubrigen Sattigungsstufen sind saure oder basische Salze, z B



$\overset{I}{R}_4SiO_4 = \left\{\begin{matrix}\overset{I}{R}_2O,\ SiO_2\\ \overset{I}{R}_2O\end{matrix}\right\}$ Halbsilicat, $\overset{I}{R}_6SiO_5 = \left\{\begin{matrix}\overset{I}{R}_2O,\ SiO_2\\ 2\,\overset{I}{R}_2O\end{matrix}\right\}$ Drittelsilicat, $\overset{I}{R}_2Si_2O_5 = \left\{\begin{matrix}\overset{I}{R}_2O,\ SiO_2\\ SiO_2\end{matrix}\right\}$ saures oder Bisilicat.

Um fur die haufig recht verwickelt zusammengesetzten Silicatgemische der Glasuren eine ubersichtliche Schreibweise zu gewinnen (PUKALL, Keramisches Rechnen 1921. – BERDEL, Chemisches Praktikum 1929 – BERGE, Keramisches Praktikum 1914 – SEGER, Uber Glasurfehler und deren Ursache *Tonind-Ztg* 1882, 227 – DORFNER, Zusammensetzung feinkeramischer Massen auf Grund der chemischen Analyse *Sprechsaal* **1915**, 230 – RIEKE, Die Bedeutung der chemischen Analysen und Formeln in der Keramik **1917**, 245) und das Verhaltnis der Saure- zu den Basiswertigkeiten schnell feststellen zu konnen, hat es sich nach dem Vorgang SEGERs eingeburgert, die samtlichen in einer Glasur enthaltenen basischen Glieder $\overset{I}{R}_2O$ und $\overset{II}{R}O = 1$ zu setzen und ihnen die Anzahl der $\overset{III}{R}_2O_3$- und Säuremolekule gegenuberzustellen Entsprechend der Schreibweise $K_2Al_2Si_6O_{16}$ (Orthoklas) $= K_2O,\ Al_2O_3,\ 6\,SiO_2$ schreibt man die aus $K_6Ca_7Al_{10}Si_{40}O_{105}$ bestehende Glasur des SK 4 folgendermaßen $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\ 0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5\,Al_2O_3\ 4\,SiO_2$ (*Schmelzp* SK 4)

Diese Schreibweise gewahrt die Moglichkeit, die verschiedensten Glasuren und Farbflusse leicht miteinander vergleichen zu konnen, z B

Hartporzellanglasur der STAATLICHEN MANUFAKTUR zu Berlin	$0{,}11\,K_2O$, $0{,}67\,CaO$, $0{,}22\,MgO$	Al_2O_3	$10\,SiO_2$	*Schmelzp.* SK 10
Leichtflussige bleifreie Glasurfritte	$0{,}5\,Na_2O$, $0{,}5\,BaO$	$0{,}1\,Al_2O_3$	$2{,}75\,SiO_2$, $1\,B_2O_3$	*Schmelzp.* SK 010
Leichtflussige bleihaltige Glasur	$0{,}3\,CaO$, $0{,}7\,PbO$	$0{,}1\,Al_2O_3$	$2{,}7\,SiO_2$, $0{,}3\,B_2O_3$	*Schmelzp* SK 010
Glasur fur Irdengeschirr	$0{,}1\,K_2O$, $0{,}9\,PbO$	$0{,}25\,Al_2O_3$	$2{,}3\,SiO_2$	*Schmelzp* SK 010
Tonerdereiche Glasur fur Steingut	$0{,}3\,K_2O$, $0{,}7\,CaO$	$0{,}5\,Al_2O_3$	$4\,SiO_2$, $1\,B_2O_3$	*Schmelzp.* SK 05

Berechnung des Glasurversatzes aus der chemischen Formel.

Je nach der Auswahl der fur die Glasuren verwendeten Rohstoffe unterscheidet man Erd- oder Feldspatglasuren und Fritteglasuren Unter den ersteren versteht man solche Glasuren, die aus naturlichen Mineralien hergestellt werden konnen, unter den letzteren solche, welche die Verwendung von Salzen oder Sauren verlangen, wegen deren Wasserlöslichkeit ein vorheriges Einschmelzen (Fritten)

mit wenigstens einem Teil der Kieselsäure erfolgen muß. Von den oben angezogenen Beispielen gehören die beiden ersten zu den Erdglasuren, und man setzt sie nach folgender Berechnung zusammen:

1. $0{,}3\,K_2O \cdot 0{,}3\,Al_2O_3 \cdot 1{,}8\,SiO_2$ als Kalifeldspat (*Mol.-Gew.* 557) eingeführt . 167,1 *Gew.-Tl.* Feldspat
$0{,}7\,CaO$ „ Marmor (*Mol.-Gew.* 100) eingeführt . . 70,0 „ Marmor
$0{,}2\,Al_2O_3\,0{,}4\,SiO_2$ „ Zettlitzer Kaolin (*Mol.-Gew.* $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ · 259) eingeführt . . . . 51,8 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin
$1{,}8\,SiO_2$ „ Hohenbockaer Sand (*Mol.-Gew.* 60) eingeführt . . . . 108 *Gew.-Tl.* Hohenbockaer Sand

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$$

2. Die Zusammensetzung der zweiten Glasur ergibt sich demnach:

$0{,}11\,K_2O \cdot 0{,}11\,Al_2O_3 \cdot 0{,}66\,SiO_2$	61,27	*Gew.-Tl.*	Feldspat
$0{,}67\,CaO$	67,00	„	Marmor
$0{,}22\,MgO$ (als Magnesit $MgCO_3 = 84$) .	18,48	„	Magnesit
$0{,}89\,Al_2O_2\ 1{,}78\,SiO_2$	230,51	„	Zettlitzer Kaolin
$7{,}56\,SiO_2$	453,60	„	Hohenbockaer Sand

3. Die Glasur $\left.\begin{matrix}0{,}5\,Na_2O\\0{,}5\,BaO\end{matrix}\right\}0{,}1\,Al_2O_3\left\{\begin{matrix}2{,}75\,SiO_2\\1\,B_2O_3\end{matrix}\right.$ erhält man durch Einschmelzen von:

$0{,}5\,(Na_2O \cdot 2\,B_2O_3)$ (calc. Borax) $= 0{,}5\,Na_2O \cdot 1\,B_2O_3$ (*Mol.-Gew.* 202) .	101,00	*Gew.-Tl.*	calc. Borax
$0{,}5\,BaO$ (als $BaCO_3$ Witherit) (*Mol.-Gew.* 197)	98,50	„	Witherit
$0{,}1\,Al_2O_3 \cdot 0{,}2\,SiO_2$ (als Zettlitzer Kaolin $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ *Mol.-Gew.* 259)	25,90	„	Zettlitzer Kaolin
$2{,}55\,SiO_2$ (als Hohenbockaer Sand) (*Mol.-Gew.* 60)	153,00	„	Sand

Die **Fritte** wird in einem Wannen-, besser in einem Tiegelofen geschmolzen, dessen Tiegel zum Durchtropfen im Boden mit einer Öffnung versehen sind; der Glasfluß tropft in ein Gefäß mit Wasser und wird dadurch abgeschreckt, d. h. in kleinste Körner zersprengt, dann auf der Naßmühle fein gemahlen. Um diesen Fritteglasuren die nötige Plastizität und dadurch Haltbarkeit auf dem Scherben zu verleihen, läßt man beim Einfritten zweckmäßig so viel Kaolin heraus, daß man dem Mühlenversatz etwa 10% rohen Kaolin zusetzen kann. Man stellt daher besser eine Fritte her aus:

$0{,}5\,Na_2O \cdot 1\,B_2O_3$. 101,00 calc. Borax			101 *Gew.-Tl.*
$0{,}5\,BaCO_3$ . . . . 98,50 Witherit		geschmolzen	76,5 „
$2{,}55\,SiO_2$ . . . . . 153,00 Sand			153 „
			330,5 *Gew.-Tl.*

Zu 330,5 *Gew.-Tl.* Fritte werden beim Feinmahlen auf der Mühle 25,90 *Gew.-Tl.* trockener ungebrannter Kaolin zugesetzt. Durch das Herauslassen eines Teiles des Tones, auch ev. eines Teiles des Sandes kann man leichtflüssigere, daher wohlfeilere Fritten erhalten; nur müssen diese immer so stark kieselsäurehaltig sein, daß sie sich beim Mahlen nicht zersetzen.

Berechnung der Bestandteile des Glasurversatzes aus der chemischen Analyse.

Die Analyse einer braunen Töpferglasur ergab folgende Zusammensetzung der Glasur:

39,02% SiO_2	2,60% Al_2O_3	2,94% Mn_2O_3	3,87% Na_2O
48,93% PbO	1,59% Fe_2O_3	0,83% CaO	0,30% Glühverlust

Die Anzahl der Moleküle berechnet man aus den Gewichtsprozenten, indem man die Prozentzahl durch die betreffenden Molekulargewichte dividiert; also an SiO_2 erhält man in dem Beispiel $\frac{39{,}02}{60} = 0{,}65$ *Mol.* SiO_2. Man findet demnach die Molekülzahlen der Reihe nach aus folgender Berechnung:

$39{,}02 : 60 = 0{,}65$ *Mol.* SiO_2		$2{,}94 : 158$	$0{,}018$ *Mol.* Mn_2O_3
$48{,}93 : 223 = 0{,}219$ „ PbO		$0{,}83 : 56$	$0{,}015$ „ CaO
$2{,}60 : 102 = 0{,}025$ „ Al_2O_3		$3{,}87 : 62$	$0{,}062$ „ Na_2O
$1{,}59 : 160 = 0{,}01$ „ Fe_2O_3			

Aus diesen Zahlen ergibt sich nach dem Schema $\left.\begin{matrix}\overset{II}{R}O\\\overset{I}{R}_2O\end{matrix}\right\}\overset{III}{R}_2O_3 \cdot SiO_2$

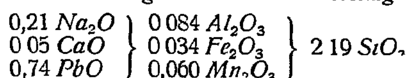
$$\left.\begin{matrix}0{,}062\,Na_2O\\0{,}015\,CaO\\0{,}219\,PbO\\\hline 0{,}296\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0{,}025\,Al_2O_3\\0{,}010\,Fe_2O_3\\0{,}018\,Mn_2O_3\end{matrix}\right\}0{,}65\,SiO_2$$

Nach der Segerformel soll $\left.\begin{matrix}\overset{II}{R}O\\\overset{I}{R}_2O\end{matrix}\right\} = 1$ sein; man rechnet also obige Formel um, indem man alle Molekulargewichte durch 0,296 dividiert, also:

$\frac{0{,}062}{0{,}296} = 0{,}21\,Na_2O$ $\frac{0{,}015}{0{,}296} = 0{,}05\,CaO$ $\frac{0{,}219}{0{,}296}$ $0{,}74\,PbO$ $\frac{0{,}025}{0{,}296}$ $0{,}084\,Al_2O_3$

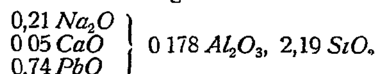
$\frac{0{,}010}{0{,}296} = 0{,}034\,Fe_2O_3$ $\frac{0{,}018}{0{,}296} = 0{,}060\,Mn_2O_3$ $\frac{0{,}650}{0{,}296} = 2{,}19\,SiO_2$

Mithin ergibt sich fur die Glasur folgende Zusammensetzung



$$\left.\begin{array}{l}0{,}21\ Na_2O\\ 0\ 05\ CaO\\ 0{,}74\ PbO\end{array}\right\}\ \left.\begin{array}{l}0\ 084\ Al_2O_3\\ 0\ 034\ Fe_2O_3\\ 0{,}060\ Mn_2O_3\end{array}\right\}\ 2\ 19\ SiO_2$$

Da die farbenden Metalloxyde Fe_2O_3 und Mn_2O_3 aquivalente Mengen von Tonerde vertreten, so wurde die entsprechende farblose Glasur folgende Zusammensetzung haben



$$\left.\begin{array}{l}0{,}21\ Na_2O\\ 0\ 05\ CaO\\ 0{,}74\ PbO\end{array}\right\}\ 0\ 178\ Al_2O_3,\ 2{,}19\ SiO_2$$

Aus dieser Formel berechnet sich nach oben dargelegten Grundsatzen der Versatz fur die farblose bzw fur die farbige Glasur, wie folgt

Farblose Glasur	0,21 Na_2CO_3	0,21 $\times$ 106 =	22,60 *kg*	calc Soda
	0,05 $CaCO_3$	0,05 $\times$ 100 =	5,00 „	Marmor, Kreide oder Kalkspat
	0,74 PbO	0,74 $\times$ 223 =	165,02 „	Bleiglatte
	1,834 SiO_2	1,834 $\times$ 60 =	110 00 „	Sand

Obige Teile werden geschmolzen, sie wiegen nach dem Einschmelzen nach Abzug der ausgetriebenen Kohlensaure 290,84 *kg*, hinzu kommen noch fur den Muhlenversatz 0 178 Al_2O_3 0,356 SiO_2 = 0,178 $\times$ 259 = 46,10 *kg* ungebrannter Zettlitzer Kaolin

Farbige Glasur	0,21 Na_2CO_3	0,21 $\times$ 106 =	22,60 *kg*	calc Soda
	0,05 $CaCO_3$	0,05 $\times$ 100 =	5 00 „	Marmor, Kreide und Feldspat
	0,74 PbO	0,74 $\times$ 223 =	165,02 „	Bleiglatte
	0,034 Fe_2O_3	0,034 $\times$ 160 =	5,44 „	Eisenoxyd
	0,060 Mn_2O_3	0,060 $\times$ 158 =	9 48 „	Manganoxyd
	2,022 SiO_2	2,022 $\times$ 60 =	121,32 ,	Sand

Zu der hieraus gewonnenen Schmelze von 317,70 *kg* kommen fur den Muhlenversatz noch hinzu 0,084 Al_2O_3 0,168 SiO_2 = 0,084 $\times$ 259 = 217,56 *kg* ungebrannter Zettlitzer Kaolin

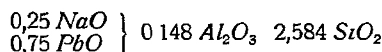
Liegt nun ein Glasurversatz vor, aus dem man die Segerformel berechnen will, um die Glasur mit anderen Glasur-Molekularformeln vergleichen zu konnen, so hat man die in dem Versatz enthaltenen Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe mit ihren entsprechenden Molekulargewichten zu dividieren Ein Glasurversatz, bestehend aus

25 *kg* calc Soda   157 *kg* Bleiglatte   45 *kg* Zettlitzer Kaolin   125 *kg* Sand von Hohenbocka

wurde demnach folgendem molekularen Verhaltnis entsprechen

$$\frac{25}{106} = 0{,}236\ Na_2O \qquad \frac{175}{223} = 0{,}704\ PbO \qquad \frac{45}{259} = 0{,}173\ Al_2O_3\ \ 0{,}346\ SiO_2 \qquad \frac{126}{60} = 2{,}08\ SiO_2$$

Um 0,236 Na_2O + 0,704 PbO = 1 zu setzen, mussen die obigen Zahlen durch 0,94 dividiert werden Man erhalt dann folgende Glasurformel



$$\left.\begin{array}{l}0{,}25\ NaO\\ 0{,}75\ PbO\end{array}\right\}\ 0\ 148\ Al_2O_3\ \ 2{,}584\ SiO_2$$

d) **Farben.** Man unterscheidet in der Keramik Unterglasur- und Scharffeuerfarben und Aufglasurfarben oder Schmelz- bzw Muffelfarben Die Bildung der in der Keramik verwendeten Farben beruht auf dem Entstehen von farbigen Metallsilicaten, Aluminaten, Alumosilicaten, festen Losungen gefarbter Silicate, Aluminate, Borate, Stannate u s w. in keramischen Stoffen

Von wesentlichem Einfluß auf die Bildung bestimmter Verbindungen ist die Bildungstemperatur Nicht alle farbigen Silicate sind temperaturbestandig, daher muß die Zusammensetzung der Unterglasurfarben und der Aufglasurfarben nach der Temperaturhohe, welche zur Hervorbringung der Malerei angewendet werden soll, eingestellt sein Die Unterglasurfarben werden auf den meist vergluhten Gegenstand aufgetragen, dann mit Glasur uberzogen und mit dieser gargebrannt Da die Garbrandtemperatur der Porzellanglasuren erheblich hoher liegt als diejenige der Steingut- und Topferglasuren, so ist die Palette der letzteren erheblich reicher Bei den Aufglasurfarben, die auf die fertig gebrannte Glasur aufgetragen und im Muffelfeuer bei etwa SK 018–015 aufgeschmolzen werden, unterscheidet man 2 Arten von Farben, namlich 1 solche, bei welchen der Farbkorper in dem Fluß nur suspendiert, und 2 solche, bei denen die Metalloxyde in dem Fluß zu einem klaren Glase gelost sind Letztere Farben bezeichnet man als Emailfarben, die besonders den chinesischen und japanischen Porzellanen eigen sind Zu den Aufglasurfarben gehort auch die Verzierung mit Edelmetallen (Gold, Platin), mit Glanzgold und mit Lustern Eingehendes hieruber vgl ‚Keramische Farben‛, Bd IV, 815

Betriebsüberwachung. Um gewinnbringend zu arbeiten, mussen nicht nur die fur die Arbeit eingesetzten menschlichen Krafte, sondern auch die mechanischen bis zur Hochstleistung ausgenutzt werden, und es müssen in jedem Betriebsabschnitt die Fabrikationsvorgange so verlaufen, daß aus Menge und Qualität der Rohstoffe unter tunlichster Begrenzung geringster Abfallstoffe die hochstmogliche Menge an Qualitatsgut entsteht

Die Betriebsuberwachung richtet sich daher neben der Beobachtung des einzelnen Arbeiters zunachst auf *a)* Die Uberwachung der Arbeitskraft an Antriebs- und Arbeitsmaschinen

Dieser Fabrikationsabschnitt umfaßt nicht nur die Aufsicht über die Kraft- und Arbeitsmaschinen an sich, sondern auch die Beurteilung der zu ihrer Ausnutzung erforderlichen Hilfs- und Betriebsstoffe, also der Schmiermittel (s. d.), der festen und flüssigen Brennstoffe (Bd. **II**, 627), des Wassers (s. d.), des elektrischen Stromes und des Transportweges. Desgleichen sind die Arbeitsmaschinen durch Zählapparate auf ihre Stundenleistung hinsichtlich der Menge der gelieferten Waren zu prüfen. Dazu kommt:

SK	t⁰	SK	t⁰	SK (Rote Seger-Kegel)	t⁰ (Rote Seger-Kegel)	SK	t⁰	SK	t⁰
022	600	010a	900			7	1230	28	1630
021	650	09a	920	010	900	8	1250	29	1650
020	670	08a	940	09	930	9	1280	30	1670
019	690	07a	960	08	970	10	1300	31	1690
018	710	06a	980	07	1000	11	1320	32	1710
017	730	05a	1000	06	1020	12	1350	33	1730
016	750	04a	1020	05	1040	13	1380	34	1750
015a	790	03a	1040	04	1060	14	1410	35	1770
014a	815	02a	1060	03	1080	15	1435	36	1790
013a	835	01a	1080	02	1100	16	1460	37	1825
012a	855	1a	1100	01	1120	17	1480	38	1850
011a	880	2a	1120	1	1140	18	1500	39	1880
		3a	1140	2	1155	19	1520	40	1920
		4a	1160	3	1170	20	1550	41	1960
		5a	1180			26	1580	42	2000
		6a	1200			27	1610		

b) Die Überwachung der Betriebsvorgänge beim Trocken- und Brennprozeß. Sie erstreckt sich auf die Ermittlung der Feuchtigkeit der Trockenluft durch Feuchtigkeitsmesser (Haarhygrometer), die Schnelligkeit der Luftbewegung beim Trocknen durch Anemometer (Bd. **V**, 696), auf die Feststellung der Lufttemperatur im Herbst und Frühling durch Frostmelder, die Ermittlung der ansteigenden Wärme beim Brennen der Tonwaren durch Schmauchthermometer und auf die Ermittlung der Brenntemperatur durch die in gewissen Abständen bei Temperaturanstieg schmelzenden Segerkegel (SK), sowie durch Pyrometer (s. Bd. **IX**, 773), endlich auf die Kontrolle der Feuerungen (Bd. **V**, 325). Die Brennhöhe wird vorwiegend durch SEGER-Kegel (SK) bestimmt, deren annähernde *Schmelzp.* aus obiger Tabelle ersichtlich sind.

Der Zeitpunkt, an welchem die sich umbiegende Spitze die Unterlage berührt, gilt als *Schmelzp.* Wie aus Abb. 33 ersichtlich, sind also zur Beobachtung stets 3 aufeinanderfolgende Nummern erforderlich.

Nicht minder wichtig ist:

c) Die Überwachung der Beschaffenheit der gebrannten Erzeugnisse, deren Eigenschaften durch Art und Auswahl der Rohstoffe, durch die chemische und physikalische Eigenart derselben, sowie durch die Art ihrer Zusammensetzung, ihrer Korngröße, ihrer Behandlung bei der Formgebung, beim Trocknen, Brennen und Abkühlen bedingt werden. Die jeweilige Beurteilung der Waren kommt zum Ausdruck in dem verschiedenen Grad ihrer Härte, Spröde, Zähigkeit, Brennfarbe, Temperaturwechselbeständigkeit, Ausdehnungskoeffizient, Stoßfestigkeit, Abnutzbarkeit, Gleichartigkeit des Scherbens, Raumgewicht, Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien bzw. gegen Hitzegrade und gegen Schlackeneinfluß; Eigenschaften, die für den Verwendungszweck des Erzeugnisses von höchster Bedeutung sind und daher durch Prüfungen festgestellt werden müssen.



Abb. 33. SEGER-Kegel.

Einteilung und Herstellung der Tonwaren.

Nach der Beschaffenheit des Scherbens der Tonwaren unterscheiden wir 2 große Gruppen: 1. poröse Tonwaren und 2. dichte Tonwaren. Beide Arten von Tonwaren können glasiert oder unglasiert sein. Die porösen Tonwaren haben einen erdigen Bruch (Irdenware), er klebt an der Zunge; man bezeichnet sie als Tongut; die zweiten haben einen dichten, gefritteten, muschligen, halbverglasten Bruch und kleben nicht an der Zunge. Man bezeichnet sie als Tonzeug oder Sinterzeug. Innerhalb dieser beiden Gruppen unterscheiden wir „Baumaterialien" und „Geschirr" und bezeichnen mit ersterem Begriff „Grobware" mit starker Wandung, mit dem zweiten dagegen Erzeugnisse von geringer Scherbenstärke, wie sie den Feinkeramiken eigen sind.

Soweit die Farbe und die Dichte des Scherbens als Unterscheidungsmerkmal herangezogen werden, ist mit gewissen Übergängen zu rechnen. Maßgebend hierfür muß die Absicht des Fabrikanten sein, das Erforderliche, d. h. die entsprechende Dichte, zu erreichen. So z. B. sollen die Fußbodenplatten dicht sein, trotzdem wird beim Brand im Großen die völlige Sinterung nicht immer erreicht. Andererseits ist z. B. Hartsteingut, welches porös sein soll, zuweilen fast dicht gebrannt. Diesem Umstande ist in der Einteilung durch Vorsetzen des Wortes „vorwiegend" Rechnung getragen. Demnach ergibt sich für die Einteilung der Tonwaren folgendes Schema:

I. Irdengut (Scherben wassersaugend, nicht durchscheinend)

1 Baumaterial		2 Geschirr	
a) Scherben meist farbig, vorwiegend gelb oder rot (Ziegeleierzeugnisse, wetterfest) Ziegel, Verblender, Bauterrakotten, Loch- und Hohlziegel, porose Steine, Drainrohren, Dachziegel	*b)* Scherben weiß bis gelblich (feuerfeste Erzeugnisse) Dinas- und Silicasteine, Schamottesteine, oxydische Steine und Erzeugnisse aus besonderen Stoffen, Hohlware, feuerfeste Mortel und Anstriche	*a)* Scherben feinkörnig, nicht weißbrennend (Topfereierzeugnisse) antike Geschirre, Topfergeschirr, Blumentopfe, Wasserkuhler, Lackware, sog ordinare Fayence, Ofenkacheln, Kochgeschirr	*b)* Scherben weißbrennend (Steingut)· Tonsteingut, Tonzellen, Tonpfeifen, Kalksteingut, Feldspat- oder Hartsteingut, Sanitatsgeschirr, Feuertonware

II Sinterzeug (Tonzeug)

A Scherben nicht oder nur an den Kanten durchscheinend (Steinzeug)

1 Baumaterial·		2. Geschirr	
a) vorwiegend nicht weißbrennend, (Klinkerware): Klinker, Fliesen, Kanalisationsrohren	*b)* vorwiegend weißbrennend saurefeste Steine	*a)* nicht weißbrennend. Wannen, Troge, chemische Gefäße u. s w	*b)* vorwiegend weiß- oder hellfarbigbrennend Steinzeug, auch kunstlich gefarbt, Fein-Terrakotten, Wedgwoodware, Chromolith u s w, Steatit

B Scherben durchscheinend (Porzellan oder Weißzeug).

1 Baumaterial·		2 Geschirr	
a) nicht weißbrennend (fehlt)	*b)* weißbrennend Wandplatten, Muttersteine fur Trommelmuhlen u s w aus Hartporzellan	*a)* nicht weißbrennend. (fehlt)	*b)* weißbrennend 1 Hartporzellan 2 Weichporzellan (Knochenporzellan, Frittenporzellan, Parian, Segerporzellan).

I. Irdengut (Tongut).

Das allgemeine Kennzeichen dieser Gruppe ist die Porosität des Scherbens und sein erdiger Bruch; infolge der Porosität ist der Scherben saugfähig und nicht durchscheinend. Der Zweckbestimmung nach dienen die Erzeugnisse teils als Baumaterial, teils als Geschirr.

A. Baumaterialien aus Irdengut. Innerhalb dieser Untergruppe ist, entsprechend dem Charakter der verarbeiteten Rohstoffe, zwischen Ziegeleierzeugnissen und feuerfesten Erzeugnissen zu unterscheiden. Erstere werden aus verhältnismäßig leicht schmelzbaren Tonen hergestellt und müssen als Wohnbaumaterial „wetterbeständig" sein. Letztere dienen, aus schwer schmelzbaren Rohstoffen gefertigt, zur Ausfütterung der Industrieöfen bzw. als Retorten, Schmelztiegel, feuerfeste Mörtel und müssen bei den höchsten in der Technik angewandten Temperaturen den Angriffen von Schlacken und Schmelzflüssen standhalten.

Die Ziegeleierzeugnisse.

1. Hintermauerungsziegel, vorwiegend Vollziegel, Länge, Breite und Dicke im Verhältnis 4:2:1 (Reichsmaß 250:120:65 *mm*), Gewicht etwa 3,5 *kg*, als Handstrich oder auf Strangpressen oder Streichpressen hergestellt. Oberfläche rauh und unbearbeitet. Kanten meist ungerade. Farbe unrein und ungleichmäßig, gelblich-rötlich, unglasiert. Im Mittel aus 10 Versuchen Druckfestigkeit der Mauerziegel 1. Klasse mindestens 150 kg/cm^2, 2. Klasse mindestens 100 kg/cm^2, in jeder Reihe nicht unter 100 bzw. 90 kg/cm^2. Wasseraufnahme durchschnittlich 12–15%, nicht unter 8%, frostbeständig (vgl. DIN, 105).

2. Rohbauziegel, Verblender, Klinker, Ringziegel und Bauterrakotten. Herstellung und Abmessungen wie unter 1, jedoch Klosterziegel 285 × 135 × 85 *cm.* Oberfläche rauh, aber ebenflächig, scharfe Kanten, reinfarbig, strukturfreier Bruch,

Druckfestigkeit im Mittel aus 10 Versuchen mindestens 150 *kg/cm*², keiner unter 120 *kg/cm*², für Hartbrand (fälschlich auch Klinker genannt) über 250 *kg/cm*². Wasseraufnahme meist bis 8%. Die Ringziegel sind keilförmig und dienen zum Schornsteinbau, meist mit Lochung senkrecht zur Lagerfuge. Bauterrakotten häufig mit figürlich ausgebildeter Oberfläche. Klinker durchwegs gesintert mit einer Mindestdruckfestigkeit von 350 *kg/cm*² im Mittel aus 10 Versuchen, keiner unter 300 *kg/cm*², und einer Wasseraufnahmefähigkeit unter 5% (vgl. DIN, 105). Glasiert und unglasiert.

3. Loch- und Hohlziegel. Erstere senkrecht zur Lagerfläche, letztere waagerecht zur Lagerfläche, in der Längsrichtung gelocht; Abmessungen wie unter 1. Hohlblockziegel in größeren Abmessungen, Hourdis etwa 1 *m* lang und darüber, gerade oder gebogen, in der Längsrichtung gelocht und mit dünnen Stegen versehen.

4. Poröse (Leicht-) Ziegel. Herstellung wie unter 1 mit Zusatz von organischen Stoffen (Torf, zerkleinerte Braunkohle, Sägespäne, Häcksel und dergleichen mehr), durch Herausbrennen schwammartiges Gefüge bildend, folglich Verringerung des Gewichts, verwendet für nicht tragende schallsichere Wände bzw. als Deckenziegel. Gewicht etwa 2—3 *kg* im Reichsmaß. Mit Hilfe von Infusorienerde bzw. Molererde hergestellte Leichtziegel besitzen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,00064 gegenüber 0,0021 des Vollziegels.

5. Tonplatten für Fußbodenbelag. 4-, 6- und 8kantig, meist 20 20 *mm* Länge und Breite und 4—6 *cm* Dicke. Herstellung vorwiegend durch Handstrich und Nachpressung in lederhartem Zustande, seltener durch Trockenpressung. Farbe weiß, gelb, rot, schwarz, unglasiert, häufig gerieft oder mit eingeprägter gemusterter Oberfläche.

6. Dachziegel. Schwach porös, aber frostbeständig, Farbe rot, grün, grau bis schwarz. Glasiert oder unglasiert. Beim Anschlagen hell klingend. Je nach der Form unterscheidet man Biberschwänze, Firstziegel, Kehlziegel, Dachpfannen, Nonnen- und Mönchziegel, Falz- und Krempziegel. Herstellung auf Strangpressen bzw. Quetschpressen, Oberfläche reinfarbig. Bruchfläche strukturfrei.

7. Drainröhren. Meist ohne Muffen, mit einem lichten Durchmesser von 40—250 *mm* und einer Länge von 33 *cm*, selten in doppelter Länge, hergestellt auf Strangpressen. Die Röhren sind porös, aber hart gebrannt, damit sie dem Druck des Erdreiches Widerstand leisten. Das Absaugen des Wassers findet sowohl durch den Rohrkörper wie durch die Stoßfuge statt.

8. Glasuren der Ziegel. Vorwiegend Bleiglasuren von der Zusammensetzung $PbO \cdot 1{,}5\,SiO_2$ bis $PbO \cdot 3{,}5\,SiO_2$. Als Rohstoff wird der eigene Ziegelton zuweilen unter Zusatz von Feldspat, Sand, Kreide oder Kalkspat verwendet. Solche Glasuren enthalten daher auch geringe Mengen $Al_2O_3 \cdot CaO$ bzw. alkalische Erden. Als färbende Stoffe dienen für braun Eisenrot und Braunstein, für grün Kupferoxyd und Chromoxyd, für blau Kobaltoxyd. Die Schwerflüssigkeit der Glasuren richtet sich nach der Schwerschmelzbarkeit des Tones und liegt meist zwischen SK 010 und 5. Dachziegel aus kalkfreiem schwerflüssigem Ton werden zum Teil mit schwer schmelzbaren Erdglasuren ($FeO \cdot 2\,SiO_2$), hergestellt aus Eisenstein oder Ocker unter Zusatz von Sand, bei SK 4—8 gebrannt.

Um die Sicherheit eines Bauwerkes zu gewährleisten, sind gewisse Anforderungen zu erfüllen, welche auf Grund von Prufungsvorschriften (Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Mauerziegeln; *Tonind.-Ztg.* **1918**, 690; **1923**, 212 bzw DIN 105) ermittelt werden. Diese Prüfungen erstrecken sich auf: 1. die Beschaffenheit der Oberfläche und Farbe, auf Strukturfehler; 2. Härtegrad nach der MOHSschen Skala; 3. *spez. Gew.* (Volumenometerprobe); 4. Raumgewicht und Porositat; 5. Frostbestandigkeit, durch mehrmaliges Ausfrierenlassen des wassergesattigten und wieder getrockneten Steines (DIN 105); 6. auf losliche Salze durch Auslaugen eines Materialpulvers von bestimmter Korngröße; 7. auf Druckfestigkeit (Tonindustrie-Kalender **1927**, 57); 8. Abnutzbarkeit; 9. Stoßfestigkeit; 10. Wasserdurchlassigkeit.

Die Herstellung der Ziegel hängt ab: 1. von dem Vorhandensein und der Abbaufähigkeit eines geeigneten Tonlagers; 2. von der Möglichkeit ihres Absatzes in der Nachbarschaft, da bei dem großen Gewicht der Ziegel der verhältnis-

mäßig niedrige Erlös einen weiten Transport ausschließt, sofern es sich nicht um höher bewertete Erzeugnisse, wie Verblender, Klinker, Terrakotten, Dachziegel und Röhren, handelt. Für die Herstellung der Ziegel kommen in Betracht alle Tone, welche bei sachgemäßer Aufbereitung sich leicht formen und wetterfest brennen lassen. Gröbere Gesteinstrümmer müssen ausgeschlämmt oder auf Walzwerken oder Kollergängen zerkleinert werden. Schwefelkies, welcher beim Brennen schwarze Flecke erzeugt bzw. beim Wintern oder Sommern des getrockneten Tones sich oxydiert und mit den Carbonaten der Alkalien lösliche Salze bildet, gibt zu Ausblühungen Veranlassung. Lösliche Salze der Alkalien oder Erdalkalien werden zu $^3/_4$ durch Bariumchlorid, zu $^1/_4$ durch die doppelte Menge von Bariumcarbonat unschädlich gemacht. Calciumcarbonat in größeren Stücken muß entweder ausgeschlämmt oder zerkleinert werden, da es beim Brennen in Ätzkalk übergeführt, durch Aufnahme von Feuchtigkeit sein Volumen vergrößert und Zersprengung des Ziegels verursacht. In genügend feinkörnigem Zustande nimmt es dagegen an der Silicatbildung teil und wird unschädlich. Der Gehalt an kohlensaurem Calcium soll 30% nicht übersteigen, da die Ziegel sonst leicht verwittern. Die Formgebung geschieht je nach der Art der herzustellenden gröberen oder feineren Ware mit Hilfe der früher beschriebenen Maschinen (vgl. S. 63 ff.). Das Trocknen der Ziegelformlinge geschieht entweder in freier Luft (sog. Freilufttrocknerei) auf dem Streich- oder Trockenplatz (Plan) oder in offenen oder geschlossenen ventilierten Räumen, ev. unter Zuhilfenahme erwärmter Luft, die entweder der strahlenden Wärme des Ofens oder den abkühlenden gebrannten Erzeugnissen entnommen oder durch besondere Heizung erzeugt wird. Trocknereien mit erwärmter Luft in abgeschlossenen Trockengängen nach dem System von KELLER bzw. im Tunnelofen von MÖLLER & PFEIFER werden betrieben bei Temperaturen von 30—120°. Das Brennen der Ziegeleierzeugnisse geschieht im Ringofen, Zickzackofen bzw. in Einzelöfen (z. B. Dämpföfen zur Herstellung grauschwarzer Dachziegel). Vgl. Öfen S. 68 ff. Die Brenntemperatur liegt je nach der Wertigkeit des Tones zwischen SK 010 bis 5. Die Brennfarbe, vorwiegend gelb, braun, rot, ist abhängig von dem Gehalt des Ziegelgutes an Eisenverbindungen, wird aber nuanciert durch den Gehalt an Calciumcarbonat, Tonerde- und Alkalisilicaten. Bei zunehmender Temperatur wird die Farbe intensiver. Graue und schwarze Töne werden erzielt durch Reduktion sowie durch einen Dämpfprozeß, bei welchem die Erzeugnisse nach beendetem Garbrand in rauchiger Atmosphäre (erzeugt durch Dämpföl od. dgl.) erkalten. Dieses Verfahren wird vornehmlich zur Herstellung von grau und schwarz gefärbten Dachziegeln benutzt; selten werden solche durch einen Überzug von Teer geschwärzt.

Nachteilig beeinflußt wird das Aussehen der Ziegel aber auch durch den Gehalt der Feuergase an schwefliger Säure infolge des Gehaltes der Brennstoffe an Schwefelkies. Hierdurch wird bei kalkreichen Tonen der Kalk zu Sulfat gebunden, und das freie Eisenoxyd färbt die gelbbrennenden Ziegel rotflammig. Besonders nachteilig ist die Wirkung der schwefligen Säure, wenn sich während des Schmauchens Wasserdämpfe auf den Ziegeln niederschlagen, wodurch sich weißlich graue Anflüge, Verschmauchungen, auf der Oberfläche bilden. Flugasche kann den Fehler vergrößern. Um diese Fehler zu verhindern, schmaucht man die frisch eingesetzten Ziegel mit aus den abgebrannten Steinen durch den Schmauchkanal zugeführter heißer, trockener, säurefreier Luft zunächst zwischen 2 Papierschiebern aus (s. Ringofen), erwärmt sie dabei auf wenigstens 100° und läßt erst dann die abziehenden Brenngase an die ungebrannten Steine herantreten. Um ferner die Einwirkung von schwefliger Säure bei kalkhaltigen Tonen und die Bildung von Calciumsulfat und Schwefelcalcium zu verhindern und eine Verbindung des Kalkes mit der Kieselsäure und dem Eisenoxyd des Tones herbeizuführen (SEGER, Ges. Schriften, S. 101, 271), läßt man auf die fertig gebrannten Ziegel, solange sie noch im Vollfeuer stehen, in gewissen Intervallen eine stark reduzierende Ofenatmosphäre einwirken. Man schließt

zu diesem Zweck die Abzugventile für den Austritt der abziehenden Gase und beschüttet die im Vollfeuer stehenden Ziegel stark mit Brennstoff; die sich entwickelnden schwarzen Rauchgase läßt man durch Öffnung der letzten noch in Rotglut befindlichen Heizlochreihe des Ringofens austreten. Dieser Prozeß wird alle 6^h wiederholt und während $^1/_4 - ^1/_2{}^h$ unterhalten. Durch die Einwirkung der reduzierenden Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) werden die Sulfate zersetzt und der Kalk vom Silicat aufgenommen; die rotflammigen Anflüge auf der Oberfläche der kalkhaltigen Tone verschwinden, und es entsteht Gelbfärbung der Oberfläche durch Eisenoxydulcalciumsilicat.

Da die Steinkohlen nie ganz frei von Kochsalz und Fluorverbindungen sind und die Eisenhalogenide flüchtig sind, so können auch hierdurch rote Anflüge entstehen; auch diese Anflüge werden durch Reduktion beseitigt, indem der Kalkgehalt des Tones für die Bildung des gelben Eisenoxydulcalciumsilicats freigemacht wird.

Braunkohlentone (SEGER, Ges. Schriften, S. 304) enthalten häufig Verbindungen löslicher Vanadinsalze, welche nach dem Brande durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus den Verblendern und Werkstücken ausblühen und zu unangenehmen gelben und grünen Verfärbungen der Fassade Anlaß geben. Dieser Fehler kann nur beseitigt werden durch Brennen bis zur Sinterung (Bildung von Vanadiumsilicat); Überführung in unlösliche Vanadiumoxydul-Verbindungen unterhalb der Sinterung reicht nicht aus, da diese an der Luft sich wieder höher oxydieren und löslich werden.

Feuerfeste Erzeugnisse.

Die Herstellung feuerfester Erzeugnisse, insonderheit feuerfester Steine, hat verhältnismäßig spät industriellen Charakter angenommen. Lange Zeit begnügte man sich, als Ofenfutter natürliches feuerfestes Material zu benutzen, welches in allen Formationen, z. B. im Buntsandstein, ungemein häufig vorkommt. Erst als man auf den Steinkohlengruben eine große Menge feuerfesten Tones als Nebenprodukt gewann, dessen Verwendung zwingende Notwendigkeit wurde, setzte zu Anfang des 19. Jahrhunderts in England und einige Jahrzehnte später in Deutschland mit dem Aufschwung der metallurgischen Produktion die Industrie der feuerfesten Steine und mit ihr die Herstellung der feuerfesten Erzeugnisse überhaupt ein.

Der Begriff der Feuerfestigkeit ist kein absoluter; unschmelzbar ist kein Material. Man versteht in der Keramik unter feuerfesten Stoffen indessen solche, welche bei der sog. Feuerfestigkeitsprüfung oberhalb SK 26 schmelzen. Diese Bezeichnung soll bedeuten, daß die feuerfesten Erzeugnisse geeignet sind, besonders hohen Temperaturen, Schlacken, Glasflüssen, reduzierenden Gasen u. dgl., denen sie als Ofenfutter bzw. als Mörtel in der Stahl- und Eisenindustrie, in der Zement- Kalk- und Keramindustrie oder als Schmelztiegel in der Metallurgie und Glasfabrikation oder als Retorten bei der Destillation von Kohle, Zink oder bei sonstigen technischen Prozessen ausgesetzt werden, Widerstand zu leisten. Die aus schwer schmelzbaren Tonen, Schamotte, Quarziten bzw. unter Zusatz schwer schmelzbarer Erden hergestellten feuerfesten Erzeugnisse weisen, sofern sie nicht aus eisenhaltigem Magnesit oder unter Zusatz von Graphit hergestellt sind, einen weißen bis gelblichen, selten einen dunkler gefärbten Scherben auf, dessen Bruch erdig oder quarzig oder erdig mit Einschlüssen von Stücken aus gebranntem Ton oder Quarz, splittrig oder körnig ist. Der Garbrand der Erzeugnisse liegt zwischen SK 10 und 20.

Nach DIN 1061 unterscheidet man: *A.* Durch Brand hergestellte künstliche Erzeugnisse. Hierher gehören 1. die Silicaerzeugnisse, 2. die tonerdehaltigen Erzeugnisse, 3. die Magnesiterzeugnisse und 4. die Erzeugnisse aus vorstehend nicht aufgeführten Rohstoffen. *B.* Natürliche, ohne Brennen hergestellte Baustoffe. *C.* feuerfeste Mörtel.

Das Ausgangsmaterial für die feuerfesten Erzeugnisse sind die plastischen feuerfesten Tone, die Schiefertone, Kaoline und Quarzite. Daneben kommen in

Betracht Bauxit, Korund und geschmolzene Tonerde, Andalusit, Cyanit, Chromit, Zirkon, Magnesit, Dolomit, Siliciumcarbid (Carborundum), Graphit, Koks u. a. m. Die an die feuerfesten Erzeugnisse zu stellenden Anforderungen hängen von dem Gebrauchszweck ab und werden von den Prozessen bestimmt, welche mit der Herstellung der betreffenden technischen Erzeugnisse verbunden sind. Für ihre Bewertung kommen folgende Prüfungen in Betracht:

1. Die Bestimmung der Feuerfestigkeit. Sie wird nach DIN 1063 als Kegelschmelzpunkt im Vergleich mit SK von etwa 2,5 *cm* Höhe ermittelt, indem die Prüfkörper von Größe und Gestalt der SK zusammen mit diesen in einem elektrischen Kohlegrießwiderstandsofen bis zum völligen Zusammensinken oder Umbiegen erhitzt werden. Als feuerfest werden nur diejenigen Rohstoffe und Erzeugnisse bezeichnet, deren *Schmelzp.* wenigstens dem SK 26 gleichkommt.

2. Die chemische Analyse. Für Schiedsuntersuchungen ist die Probeentnahme und die Herstellung der Analysensubstanz nach DIN 1061 geregelt. Ein Analysengang ist bisher normenmäßig nicht festgelegt, aber in Aussicht genommen, da die verschiedenen gebräuchlichen Methoden unterschiedliche Ergebnisse liefern (KNUTH, *Tonind.-Ztg.* **1927**, 1543, MIEHR und KOCH, ebenda **1928**, 1958, W. KÖNIG, ebenda **1930**, 995).

3. Die Bestimmung der Porosität, des Raum- und des *spez. Gew.* Vorschläge sind in DIN 1065 enthalten.

4. Die Druckfestigkeitsbestimmung bei gewöhnlicher Temperatur wird z. Z. wie bei den Mauerziegeln ausgeführt (vgl. DIN 105). KNUTH (s. o.) und GROOTHOF (*Tonind.-Ztg.* **1929**, 21) erörtern die Vornahme der Prüfung an kleinen Zylindern von 5 *cm* Durchmesser und 4,5 *cm* Höhe. Nach HIRSCH (ebenda **1928**, 1194, **1929**, 1) wächst bei Schamottesteinen die Druckfestigkeit bei zunehmender Temperatur, das Maximum scheint bei 1000° zu liegen. Größere Bedeutung hat für die feuerfesten Erzeugnisse die Standfestigkeit bei höheren Temperaturen, die in das Erweichen ausläuft.

5. Die Bestimmung der Erweichung bei hohen Temperaturen findet unter Belastung statt (s. DIN 1064). Dadurch, daß die in den Tonen und in den keramischen Erzeugnissen enthaltenen Flußmittel je nach ihrer Art und Menge bei steigender Temperatur bzw. bei wiederholtem Brand die schwer schmelzbaren Stoffe Kieselsäure und Tonerde chemisch angreifen und mit ihnen in gewissem Umfange eine amorphe glasige Grundmasse bilden, in welcher die etwa ungelösten Teilchen und neu gebildeten Krystallite eingebettet sind, bereitet sich eine allmähliche Erweichung des betreffenden Körpers vor (SCHWARZ, Feuerfeste und hoch feuerfeste Stoffe 1922, 3). Nach DIN 1064 wird die Erweichung von unter besonderen Vorschriften hergestellten Körpern unter Belastung von 2 *kg/cm*² durch Erhitzen im elektrischen Kohlegrießofen vorgenommen. Die Temperaturmessung erfolgt durch Strahlungspyrometer. Je größer das Intervall zwischen Erweichungsbeginn und Zusammensinken ist, umso hochwertiger ist das betreffende Material (HIRSCH, *Tonind.-Ztg.* **1923**, 145).

Um über die Druckfestigkeit bei hoher, steigender Belastung bei gleichbleibender Temperatur Aufschluß zu erhalten, was für die Beurteilung des Verhaltens feuerfester Steine bei Beanspruchung durch Druck, Abrutsch und Reibung durch niedergehende Schachtfüllung von Wert ist, wird das Material bei konstanter Temperatur von 800–1000–1200° bei steigender Belastung untersucht. Als Apparatur dient eine 10 *t*-Presse mit eingeschliffenem Kolben und der elektrische Kohlegrießwiderstandsofen, der auf einer Gleitvorrichtung ein- und ausgefahren werden kann. Die von HIRSCH untersuchten Steinsorten zeigten ein Ansteigen der Festigkeit bis 1000°, bei einem tonerdereichen und flußmittelarmen Material stieg die Festigkeitszunahme bis 1200°, eine Abnahme der Festigkeit bei 800°, bei welcher Temperatur der Zerfall des Kaolinmoleküls erfolgt, wurde nicht beobachtet (*Tonind.-Ztg.* **1929**, 1).

6. Die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse durch Schlacken, Glasflüsse, Flugasche, Gase (Verschlackungsbeständigkeit DIN 1069) ist umso geringer, je leichter diese Stoffe von der Oberfläche des Steines aus in dessen Inneres gelangen können, dabei spielt die Ausdehnung des in dem Erzeugnis enthaltenen Quarzes bei der Erhitzung eine wesentliche Rolle. Schlacken, Gase u. s. w. können umso eher in das Steininnere gelangen, je eher das Gefüge gelockert wird, es ist also die mechanische Festigkeit und Dichte der Schamottesteine, welche einerseits von der Dichte und Korngröße der Schamottekörner, andererseits von der Plastizität und Schwindung des Bindetones bzw. von dem Nachpressen oder Stampfen des Formlings beeinflußt werden, von ausschlaggebender Bedeutung. Die Angreifbarkeit durch Schlacken wird in der Weise bestimmt, daß aus dem in Betracht kommenden Glasfluß ein Körper in Gestalt eines SK hergestellt und dieser auf dem Stein niedergeschmolzen wird oder daß in der Oberfläche des Steines durch Ausbohren eine kreisrunde Vertiefung hergestellt und in dieser eine bestimmte Schlackenmenge zum Schmelzen gebracht wird. Aus dem mehr oder minder tiefen Einfressen des Glasflusses können vergleichbare Schlüsse auf die Widerstandsfähigkeit gezogen werden (MIEHR, Wifa Berichte 1928/29 und *Tonind.-Ztg.* **1929**, 1173).

7. Die Volumbeständigkeit (Nachschwinden, Nachwachsen) bei höheren Temperaturen (DIN 1066) wird ermittelt durch mehrmaliges Brennen von Probekörpern und Bestimmung der Volumveränderung mittels Volumenometers bzw. der Längenänderung mit der Schublehre (MIEHR, *Tonind.-Ztg.* **1929**, 1173). Nach den amerikanischen Vorschriften sollen Schamottesteine 1. Wahl, bei SK 14 gebrannt, nicht mehr als 2% linear, solche 2. Wahl bei SK 12 und solche 3. Wahl bei SK 8 nicht mehr als 2% schwinden (*Stahl u. Eisen* **1918**, 1206).

8. Die Temperaturwechselbeständigkeit (DIN 1068). Die auf eine gewisse Temperatur (z. B. SK 010–SK 1–SK 10) erhitzten Probekörper werden durch plötzliche Abkühlung entweder durch Eintauchen in Wasser oder durch Anblasen von kalter Luft bzw. von feinzerstäubtem Wasser (MIEHR, KRATZERT und IMMKE, *Tonind.-Ztg.* **1928**, 56) beansprucht und Absplitterung, Rissebildung,

	Schamottesteine	Tonerdesteine	Quarz-Schamottesteine	Silicatsteine	Magnesitsteine
Schmelzp. Sk. (DIN 1063)	28–35	36–38	28–33	30 34	CaO } > 42
" " (DIN 1062) % SiO_2	75–50%	45–10%	85–65%	92–97%	Al_2O_3 } möglichst unter [Fe_2O_3
" " (DIN 1062) % Al_2O_3	20–48%	50–85%	12–30%	etwa 1%	SiO_2 } 3–7%] 8%
Gesamt-Porenraum (DIN 1065)	20–30%	20–35%	20–30%	20–28%	15–25%
Erweichung (DIN 1064)	*ta* 1200–1450°	1400–1600°	1300–1450°	1560–1700°	1500–1650°
" (DIN 1054)	*te* 1450–1650°	1550–1800°	1400–1600°	1650–1720°	1600–1800°
Nachschwinden bzw. Nachwachsen (DIN 1066)	—0,5 bis —1,0%	± 1%	bis —1,0%	bis —1,5%	+0,5 bis —1,0%
Wärmeleitfähigkeit bei 1100° (techn. Maß) . .	0,9–1,3	0,9–1,3	0,9–1,3	1,4	0,3
Temperaturwechselbeständigkeit (DIN 1068)	wenig empfindlich	wenig empfindlich	empfindlicher als Schamottesteine	empfindlich	empfindlich

Nachlassen des Klanges festgestellt; auch die verminderte Druckfestigkeit ist maßgebend.

9. Die Wärmeleitfähigkeit wird ermittelt aus der Gegenüberstellung 1. des Gesamtporenraumes im Verhältnis zum Raum des Steines zu 2. dem offenen Porenraum. Einwandfreie Prüfungsergebnisse liegen noch nicht vor. Im allgemeinen wächst die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur, ist aber innerhalb derselben Steingattung erheblichen Schwankungen unterworfen. Bei Magnesitmaterial (GRIFFITHS Iron and Coal Trades Review **1916**, 607) nimmt sie mit steigender Temperatur stark ab, was HEYN, BAUER und WETZEL (*Sprechsaal* **1919**, 499) auf die in der Hitze beobachtete Auflockerung der Magnesitsteine zurückführen. (vgl. STEGER, Silicatzeitschrift **1914**, 51, 203 bzw. *Sprechsaal* **1919**, 300.)

10. Die Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten gibt Aufschluß darüber, ob außer der bei der Erwärmung regelrecht verlaufenden Dehnung in gewissen Temperaturintervallen noch zusätzliche Dehnungen infolge innerer Modifikationsänderungen auftreten. Die Messung geschieht an dem im elektrisch geheizten Ofen erwärmten Prüfkörper in bestimmten Intervallen durch Kathetometer (F. HECHT N, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1926**, 179; W. STEGER, ebenda **1927**, 52; H. HIRSCH und M. PULFRICH, *Tonind.-Ztg.* **1925**, 452).

Die Beurteilung und Verwendungsmöglichkeit der verschiedenen feuerfesten Steine in den Öfen der Industrie ergibt sich demnach nicht nur aus ihrem *Schmelzp.*, sondern auch aus ihrer Zusammensetzung, dem Gesamtporenraum, der Erweichung, der Nachschwindung bzw. dem Nachwachsen, der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturwechselbeständigkeit; diese Eigenschaften gehen aus nebenstehender Übersicht hervor. Bei der Erweichung bedeutet nach DIN 1064 *ta* die Temperatur für den Punkt der Kurve, an dem diese um 3 *mm* gegenüber ihrem höchsten Punkt abgesunken ist, und *te* die Temperatur, bei der die Höhe des Körpers um 20 *mm* gegenüber der Höhe vor dem Versuch abgesunken ist.

Einteilung der feuerfesten Erzeugnisse.

Unter Berücksichtigung des Formgebungsherganges sind zu unterscheiden: I. Voll- und II. Hohlware und III. die nicht geformten feuerfesten Mörtel und Anstriche.

Die Vollware teilt man nach DIN 1061 ein in:

A. Künstliche feuerfeste Baustoffe, bei deren Herstellung ein Brennen stattgefunden hat. Es sind dies:

1. Silica-Erzeugnisse, hergestellt aus freier mineralischer Kieselsäure als Hauptbestandteil und einem Bindemittel (z. B. Kalk).

2. Tonerdehaltige Erzeugnisse. *a)* Tonsteine (mitumfassend entsprechende Erzeugnisse), hergestellt aus nicht vorgebranntem Ton allein; *b)* Schamotte-Erzeugnisse, hergestellt aus vorgebranntem feuerfestem Ton (Schamotte) und feuerfestem Ton als Bindemittel oder aus vorgebranntem feuerfestem Ton (Schamotte) allein; *c)* Quarz-Schamotte-Erzeugnisse, hergestellt wie Erzeugnisse nach *a)* und *b)* unter Mitwirkung von freier mineralischer Kieselsäure; *d)* Tonerde-Erzeugnisse, hergestellt unter Benutzung freier Tonerde; hierher gehören besonders Bauxit, Diaspor, Korund.

3. Magnesit-Erzeugnisse, hergestellt aus überwiegend magnesiumoxydhaltigen Ausgangsstoffen.

4. Sonstige feuerfeste Erzeugnisse, hergestellt aus anderen, oben nicht aufgeführten Ausgangsstoffen. Hierunter fallen Dolomit, Kohlenstoff, Siliciumcarbid, Chromit, Sillimanit, Zirkon

B. Natürliche feuerfeste Baustoffe, hergestellt lediglich durch mechanische Bearbeitung, ohne Brennen aus natürlichen Rohstoffen; hierunter fallen Quarzschiefer, Klebsande.

C. Feuerfeste Mörtel und Anstriche.

Künstliche feuerfeste Baustoffe, durch Brennen hergestellt

1. Silica-Erzeugnisse (Quarz-Kalksteine). Die Silicasteine bestehen zu etwa 98% aus Quarzit und 1—2% Kalk als Bindemittel; sie sind in gebranntem Zustande von weißgelblicher Farbe und wegen ihrer hohen Schwerschmelzbarkeit der geeignetste Baustoff für MARTIN- und Elektrostahl-Ofen.

Zu ihrer Herstellung sind den krystallinischen Felsquarziten und Kohlensandsteinen die klastischen oder amorphen Findlingsquarzite vorzuziehen, deren kleine und sehr kleine Quarzindividuen mit abgerundeten Formen ziemlich gleichmäßig in einer amorphen kieseligen Grundmasse, dem sog. Basalzement, voneinander getrennt eingelagert sind. Dagegen zeigt das mikroskopische Bild der

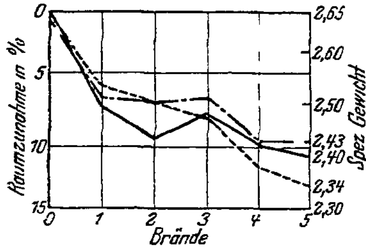


Abb 34
Kristallinische Quarzite

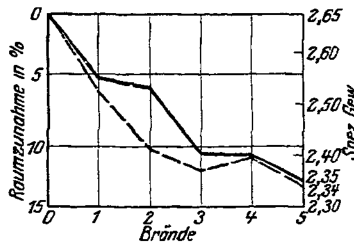


Abb. 35
Kohlensandsteine

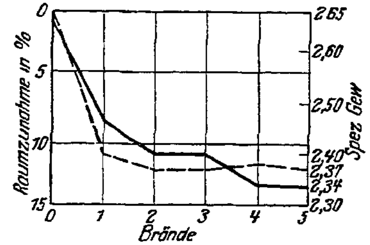


Abb 36
Amorphe Quarzite (Findlingsquarzite).

Kohlensandsteine mehr mittelgroße Quarzitindividuen und dasjenige der Felsquarzite ein rein krystallinisches Kleingefuge Da der Quarz bei der Erhitzung sich in Tridymit und Cristobalit umwandelt und dabei sein Volumen vergroßert, so sind diejenigen Quarzite, welche schon im ersten Scharffeuer das Höchstmaß ihrer Raumzunahme erreichen, für die Herstellung eines volumenbeständigen Silicasteines zu bevorzugen Die Uberlegenheit der amorphen Findlingsquarzite uber die krystallinischen Quarzite (Felsquarzit und Kohlensandstein) zeigen die obigen Schaubilder (Abb 34—36 von ENDELL, *Stahl u Eisen* **1913**, No 43/45) Durch hohes Vorbrennen kann auch bei den krystallinischen Quarziten die Neigung zu Volumveranderungen vermindert werden.

Nach FENNER (*Ztschr angew Chem* **1913**, 133 und BOEKE-EITEL, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin 1923, 172) tritt die erste Umwandlung beim Erhitzen des gewohnlichen Quarzes oder der *β-Modifikation bei 575°, die zweite* bei 870° ein *Bei dieser* Temperatur muß man den Quarz sehr lange oder unter Zuhilfenahme katalytisch wirkender Substanzen kurzere Zeit erhitzen Einen langsamen Verlauf nimmt gleichfalls die Umwandlung bei 1470°, wahrend der *Schmelzp.* ohne Verzogerung eintritt

Das flussige Quarzglas entglast zu Cristobalit (vgl Abb 37). Auf diese bei der Erhitzung und Abkuhlung auftretenden Volumveranderungen ist die Empfindlichkeit der Silicasteine gegen raschen Temperaturwechsel zuruckzufuhren (vgl auch NIEUWENBURG und ZIJLSTRA, *Ber Dtsch keram Ges* **1928**, 228 und STEINHOFF, *Keram Rdsch.* **1927**, 368)

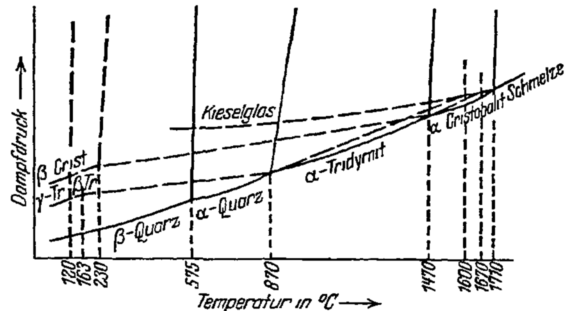


Abb 37 Zustandsdiagramm der Kieselsaure nach FENNER.

Zur Herstellung der Silicasteine wird gewaschener, mit dem Steinbrecher vorgebrochener Quarzit, u. zw. $^1/_3$ in Mehlform, $^1/_3$ in 1—3 *mm*-Kornern und $^1/_3$ in 3—7-*mm*-Kornern mit 1—2% Kalk in Form von Kalkmilch auf einem Mischkollergang homogenisiert, meist unter Zusatz von Kittstoffen, wie Silicanit (Sulfitablauge), Melasse, Syrup u. dgl. mehr. Letztere sollen die Bildsamkeit beim Formen erhohen, während der Kalk die Quarzkörner beim Brennen verkitten soll. Nach P. P. BUDNIKOFF und Z. S. SEMELJANSKIJ, Glastechnische Berichte **1930**, 393, können 25% Quarzit ohne Beeintrachtigung der Güte der Silicasteine durch reinen Sand ersetzt werden, wobei zu beachten ist, daß sich das sandhaltige Gemenge besser verformen laßt als das sandfreie. Die Formgebung geschieht von Hand in eisernen Formen und durch Nachpressen oder direkt auf hydraulischen oder Friktionspressen. Das Brennen erfolgt bei SK 16—20 unter möglichst andauernder hoher Erhitzung und langsamem Abkühlen. Die Steine dürfen beim Brennen nicht belastet

werden. Die gebrannten Silicasteine sind porös und dürfen nicht im Freien gelagert werden.

Beim Vermauern wird Quarzmehl oder Klebsand verwendet, Decken werden auch ohne Mörtel gewölbt. Die Silicasteine können ohne Unterbrechung den höchsten Temperaturen ausgesetzt werden. Über die Widerstandsfähigkeit bzw. Angreifbarkeit der Silicasteine, Naturdinas, Quarzschiefer und Schamottesteine in den verschiedenen Öfen der Metallurgie, der Kalk-, Zement- und Glasindustrie vgl. HIRSCH, Vereinsbericht deutscher Fabriken feuerfester Produkte, **1912**, 84 und *Tonind.-Ztg.* **1927**, 816; LITINSKY, Schamotte und Silica, 1925, 153; VAILUR in KUHL-KNOTHE, Hydraulische Bindemittel, 1915, 217.

2. Tonerdehaltige Erzeugnisse. *a)* Tonsteine. Die Tonsteine werden wie die Mauerziegel ohne Zusatz von gebrannten Magerungsmitteln, aber aus feuerfestem Ton mit natürlicher Sandmagerung aufbereitet und verformt oder aus Schieferton hergestellt. Enthalten die Tone gröbere natürliche Verunreinigungen, so werden sie auf einem Naßkoller gemahlen; eine Feinung bis zu 0,5 *mm* Korngröße ist ausreichend. Die Tonsteine werden in Normalsteingröße sowie als Herdplatten, Dunstrohre u. s. w. hergestellt.

Wegen des hohen Tongehaltes ist es schwer, maßhaltige Steine herzustellen. Die Herstellung der Tonsteine aus Schieferton ist englischen Ursprungs (Glenboig- und Stourbridgesteine und schottische Garnkirksteine). Im allgemeinen sind die ohne Schamottezusatz hergestellten Tonsteine gegen Temperaturschwankungen ziemlich empfindlich.

b) Schamottesteine. Als Rohstoffe dienen feuerfester Bindeton und Schamotte, aus gebranntem Steinabfall durch Kollern gewonnen. Die sog. Kaolinsteine erhält man durch Ersatz einer gewissen Menge des Bindetons durch Kaolin bzw. durch Zusatz von aus letzterer Mischung hergestellter Schamotte.

Diese Steine sind in hohem Grade temperaturwechselbeständig; sie finden Anwendung bei Feuerungen aller Art in Flammöfen, Hochöfen, Gußstahltiegelöfen, ferner als Düsen in Bessemerbirnen und für Konverterböden sowie für die Herde der Zinköfen und als Ofenfutter in der Zement-, Kalk-, Glas- und Tonindustrie.

c) Quarz-Schamottesteine. Man unterscheidet Quarz-Schamottesteine, hergestellt wie die Schamottesteine, aber unter Zusatz von grobstückigem Quarz, und Quarz-Tonsteine mit den Untergruppen α) Sand-Tonsteine und β) Quarz-Tonsteine. Die Sand-Tonsteine bestehen aus Klebsand und feuerfestem Ton, die Quarz-Tonsteine aus Quarzit, gebunden mit feuerfestem Ton. Die Quarz-Tonsteine enthalten nur geringe Mengen Bindeton; man nennt sie daher auch Ton-Dinas.

Die gemischten Ton-Quarzsteine und Quarz-Schamottesteine sind sehr raumbeständig und sollen die Vorzüge der Silica- und Schamottesteine miteinander vereinigen. Sie sind umso schwerer schmelzbar, je weniger Quarzpulver sie enthalten; grobkörniger Quarz wird im Feuer von dem Ton weniger stark angegriffen als feinkörniger (HECHT, *Tonind.-Ztg.* **1888**, 73). Sie werden als Gewölbesteine bzw. für Puddel- und Schweißöfen benutzt. Schamottesteine verlangen eine enge Fugung, dagegen ist bei Quarzsteinen eine stärkere Fuge erforderlich wegen der späteren Ausdehnung im Feuer.

In älteren Betrieben ähnelt die Aufbereitung und Formgebung derjenigen der gewöhnlichen Ziegel. In neuzeitlichen Betrieben unterscheidet man hinsichtlich Aufbereitung und Formgebung der Schamottesteine das Naßknetverfahren, bei welchem Ton und Schamotte bzw. Quarz in nassem Zustande auf einem Koller zusammen verarbeitet wird, und das Trockenmischverfahren. Bei letzterem werden trockener Ton und Schamotte auf dem Koller zusammen zerkleinert oder vorzerkleinerte Schamotte und feingemahlener (trockener) Ton in einem Mischer gemischt und dann im einen wie im anderen Fall mit Wasser befeuchtet und auf der Ziegelpresse verformt. Gänzlich abweichend ist das Trockenpreßverfahren, wobei die Formgebung ohne größere Wassermengen nur unter Zusatz von 4–6% Wasser geschieht. Die Masse bleibt krümelig „klammfeucht" und wird auf hydraulischen Pressen verformt. Beim Gießverfahren nach WEBER, Schweidnitz, wird der durch Elektrolyte verflüssigte, völlig aufgeschlossene Ton mit gemahlener und gesiebter Schamotte vermischt und wie in der Feinkeramik in Gips geformt. Das Verfahren hat für die Glashafenfabrikation Bedeutung. Wie das Gießverfahren benutzt das S.- und G.-Verfahren vollkommen aufgeschlossenen, durch Elektrolyte verflüssigten Ton, verwendet den verflüssigten Ton aber nur in geringer Menge, um die Oberfläche der Schamottekörner mit einer möglichst geringen Haut von Tonteilchen zu überziehen (vgl. GROTHOFF, *Tonind.-Ztg.* **1929**, 866). Nach SINGER (Das Steinzeug, 1929, 30) wird auch solche Masse für die Dauer der Druckwirkung plastisch, indem unter Mitwirkung des Preßdruckes die an sich zwischen den einzelnen Teilen vorhandenen minimal dünnen Schichten der flüssigen Phase zum großen Teil herausgedrängt werden. Die festen Teilchen werden in größeren Komplexen vollkommen aneinander gelagert, und die flüssige Phase wird auf die wenigen verbleibenden Capillaren verteilt. Infolge der damit verbundenen Verringerung der freien Oberfläche genügt dann der an sich geringe Anteil an Flüssigkeit, um das Aufeinandergleiten der einzelnen zusammengeschlossenen Komplexe fester Teilchen zu ermöglichen. Nach Aufhören der Druckwirkung

geht der plastische Zustand sofort wieder verloren, weil die Capillaren sich wieder offnen die Oberflache der Teilchen der festen Phase sich vergroßert und der Anteil der Flussigkeit und ihre ungleichmaßige Verteilung nunmehr nicht ausreicht, um in dem fur die Bildsamkeit erforderlichen Maße als Gleitmittel zu wirken Noch einen Schritt weiter geht das Verfahren des *D R P* 468 798 (vgl SCHAFER, *Tonind-Ztg* **1929**, 1538), bei welchem von der Verwendung von Bindeton ganzlich abgesehen und als Bindemittel fur die einzelnen Schamottekorner ein aus der gleichen Masse hergestellter feiner Schamottestaub verwendet wird ohne Zugabe eines anderen anorganischen oder organischen Bindemittels Infolge des in allen Teilen gleichmaßigen dichten Gefüges zeichnen sich derartige Steine durch sehr hohe Schlackenbestandigkeit und ausgezeichnete Temperaturwechselbestandigkeit aus Ihre Porositat ist sehr gering, ihre mechanische Festigkeit ist 500–1000 *kg/cm²*

d) Tonerdesteine. Tonerdesteine werden mit Zusatz von freier Tonerde unter Verwendung von Bauxit, Diaspor, natürlichem Korund oder von aus geschmolzenem Bauxit erzeugtem künstlichen Korund hergestellt

Bauxit wird fein gemahlen, dann mit hochtonerdehaltigem Ton gemischt und scharf gebrannt, um die Schwindung des Bauxits zu verringern und eine gleichmaßigere Verteilung der Tonerde in der Masse zu erreichen Vorzuziehen ist das Schmelzen des Bauxits im elektrischen Ofen und Verwendung dieses Kunstkorunds (Bd **VII** 15), der nach dem Schmelzen zerkleinert und in ganz bestimmten Korngroßen unter Zusatz von Bindeton verarbeitet wird Zur Formgebung benutzt man entweder das Trockenpreßverfahren oder das Gießverfahren bzw das S- und G Verfahren oder die Formgebung nach *D R P* 468 798 (vgl *Tonind-Ztg* **1929**, 868, 1539) Unter der Gruppe der tonerdehaltigen Erzeugnisse sind die Tonerdesteine die wertvollsten, da sie scharf gebrannt, vollig maßhaltig sind, eine hohe Widerstandsfahigkeit gegen Schlackenangriff wie gegen plotzlichen Temperaturwechsel aufweisen Ihr *Schmelzp* liegt oberhalb SK 39

3 Magnesitsteine Der Wert der Magnesitsteine, die zu den Erzeugnissen mit ausgesprochen basischem Charakter gehoren, beruht auf der großen Schwerschmelzbarkeit der reinen Magnesia, doch begnügt man sich in der Technik mit einem Magnesit (Bd **VII**, 422) der Steiermark von etwa 2,5–4,5% Fe_2O_3, 1–1,5% Al_2O_3 und etwa 1% SiO_2

Die Herstellung der Magnesitsteine geschieht in der Weise, daß der Magnesit entweder in Schachtofen, in Gaskammerofen oder in Drehrohrofen bis zur Sinterung gebrannt wird, die je nach der Hohe des Eisengehaltes bei 1400–1700° erreicht wird Der von Schwachbrand befreite Sintermagnesit wird auf dem Kollergang, dann auf der Kugelmuhle auf 1 *mm* Korngroße zerkleinert Nachdem man den Schwachbrand ausgelesen hat, wird das gekornte Material, um dem Sintermagnesit die zur Formgebung erforderliche Bindung zu geben, mit einer gewissen Menge Schwachbrand – kaustischer Magnesia (Magnesia usta) – und Wasser gemischt und in einem Mischapparat durchgeknetet Die einige Zeit gelagerte Masse wird auf hydraulischen Pressen bei einem Druck bis zu 300 *kg cm²* verformt Darauf werden die Steine getrocknet und bis zu einer Temperatur von SK 28 bei langsam ansteigender Hitze gebrannt In neuerer Zeit ist auch die Verwendung von auf elektrischem Wege geschmolzener Magnesia angestrebt worden, besonders fur die Schmelztiegelfabrikation Da die Magnesitsteine selbst nach dem Brennen bis zur Sinterung, wahrscheinlich infolge Anderung der krystallinen Beschaffenheit des Magnesits, an Festigkeit verlieren, sind sie zur Ausfutterung von Schachtofen nicht geeignet Dagegen finden sie ausgedehnte Verwendung zum Bau von MARTIN-Ofen, fur Elektrostahlofen, fur die Herstellung der Dusen und Konverter in den THOMAS-Stahlwerken sowie infolge ihrer basischen Natur fur alle basischen Ofenprozesse Sie besitzen eine große Widerstandsfahigkeit gegen Schlacken- und Metalloxyde und werden zum Auskleiden der Schlackenzone von Puddelofen und der unteren Gestelle der Hochofen benutzt Ebenso dient der Sintermagnesit auch als Stampfmasse zur Herstellung von BESSEMER-Birnen bei dem Entphosphorungsprozeß fur SIEMENS MARTIN Ofen Die Magnesiastampfmasse wird unter Zusatz von Teer hergestellt, das Vermauern der Magnesitsteine findet mit moglichst engen Fugen unter Benutzung von heißem, wasserfreiem Teer, dem etwas Magnesitmehl zugemischt ist, statt

4 Sonstige feuerfeste Erzeugnisse *a)* Dolomitsteine. Zu den schwer schmelzbaren Oxyden Al_2O_3-MgO, die zur Herstellung hochfeuerfester Erzeugnisse dienen, treten auch der Dolomit ($CaCO_3$ $MgCO_3$) und der Chromit (FeO CrO_3) Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „oxydischen Steinen" Die dolomitischen Kalksteine sind viel verbreiteter als der Magnesit, sie treten in großen Lagern auf und finden ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von THOMAS Stahl

Der Dolomit wird zunachst bei moglichst hoher Temperatur klinkerhart gebrannt, der Schwachbrand wird ausgelesen Zum Ausstampfen der THOMAS-Birnen benutzt man Stampfmasse aus etwa 3 Tl Sinterdolomit und 1 Tl staubfein gemahlenem Schwachbrand unter Zumischung von 20% Teer auf dem Koller Zur Herstellung von Dolomitsteinen wird eine ahnliche Mischung in eiserne Formen gestampft (WERNICKE, Die Fabrikation der feuerfesten Steine, 1905, 95) und ungebrannt vermauert Es ist nicht vorteilhaft, den Dolomit ganz zu Staub zu mahlen, da er dann bei der Verformung zu viel Teer aufnimmt und die Erzeugnisse nachher stark schwinden und reißen Die gebrannten Erzeugnisse werden mit einer Mischung von 1 Tl Dolomit und 1 Tl Teer vermauert Die Dolomitsteine sind jedoch wegen der in dem Dolomit enthaltenen Beimengungen von Kieselsaure, Tonerde und

Eisenoxyd und ferner, weil die Mischung von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd leichter schmelzbar ist als jedes für sich, nicht so schwer schmelzbar wie die Magnesiasteine.

b) Chromitsteine. Die Herstellung hochfeuerfester Steine aus Chromeisenstein oder Chromit, $Cr_2O_3 \cdot FeO$ (Bd. **III**, 380), dem als Bindemittel plastischer Ton, schwach gebrannte hydraulische Magnesia oder Teer zugesetzt werden, ist ähnlich wie die der Silica- und Magnesiasteine.

Die Schwerschmelzbarkeit ist von dem Gehalt des Minerals an Chromoxyd abhängig; da aber hochwertiger Chromit hoch im Preise steht und infolgedessen der Preis der Chromitziegel ebenfalls sehr hoch ist, ist die Anwendung beschränkt. Vorwiegend werden sie als Trennungsschicht zwischen Magnesia- und Tonerdesilicatsteinen verwendet und dann mit Teer vermauert.

c) Kohlenstoffsteine. Kohlenstoff wurde zuerst in Bleihütten im Oberharz um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zum Ausmauern der Öfen nutzbar gemacht, indem Koksklein, mit wenig Lehmwasser plastisch gemacht, zu Steinen verformt und in ungebranntem Zustande verwendet wurde. Die Steine sind bei hohen Temperaturen unschmelzbar und besitzen eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen saure wie basische Schlacke, sind außerdem schlechte Wärmeleiter und weisen nur geringe Volumenveränderung bei Temperaturwechsel auf.

Zur Herstellung der Kohlenstoffsteine wird möglichst aschenfreier Koks getrocknet, gemahlen, gesiebt und unter Zuführung von Wärme mit etwa 20% Teer innig gemischt und in hölzerne Formen eingestampft. Die an der Luft getrockneten Erzeugnisse werden in geschlossenen Kammern gebrannt, wobei die zwischen den einzelnen Steinen befindlichen Zwischenräume mit Kohlenstaub ausgestampft werden, damit die Steine, welche beim Brennen erweichen, in ihrer Form festgehalten und vor dem Eintritt von Luft geschützt bleiben. Der Brand erfolgt bei SK 10. Der Teer verkokt und bildet mit dem Koks eine feste, gleichmäßig harte Masse. Das *spez. Gew.* der Kohlenstoffsteine beträgt etwa 1,2–1,4, der Aschengehalt 12,5–13,5. Es werden Druckfestigkeiten von 385 *kg/cm*² erreicht (*Tonind.-Ztg.* 1902, 1290, 1668; WERNICKE, Die Fabrikation der feuerfesten Steine, 1905, 93). Es werden nicht nur Erzeugnisse in Ziegelformat, sondern auch große Werkstücke, Platten von über 1 *m*² Fläche und 30 *mm* Dicke hergestellt. Kohlenstoffsteine finden Verwendung für die Herstellung des Gestells und der Rast der Hochöfen. Für den Schacht kommen sie wegen zu großer mechanischer Abnutzung nicht in Betracht. Für den Boden bedeckt man sie mit Schamottemörtel oder -platten, da andernfalls das Eisen, wenn es unter die Bodensteine gelangt, die spezifisch leichteren Steine oder Platten hebt, so daß sie in der Eisenmasse schwimmen und die bekannten Hochofensauen bilden. Die Vermauerung der Kohlenstoffsteine geschieht mittels eines aus 1 Tl. Ton und 2–4 Tl. Kokspulver hergestellten Mörtels.

d) Siliciumcarbid- (Carborundum-) Steine (Bd. **IX**, 485). Das im elektrischen Ofen aus Sand und Kohle hergestellte (zuerst von E. G. ACHESON unter der Bezeichnung Carborund in den Handel gebrachte) Siliciumcarbid SiC schmilzt erst bei 1800°, zerfällt aber bei 2000° in Siliciumdämpfe und Kohlenstoff; es besitzt eine 5mal so hohe Wärmeleitfähigkeit wie die feuerfesten Erzeugnisse und ist daher befähigt, die Wärme schnell auf den Einsatz zu übertragen. Es dient zur Herstellung von Schleifsteinen und Schleifscheiben, als Heizkörper in elektrischen Öfen und zur Herstellung von Härtemuffeln. Steine aus Siliciumcarbid und Eisenfeilspänen haben eine Druckfestigkeit von 400 *kg/cm*² (WERNICKE, Feuerfeste Bausteine 1921, 184), solche aus Siliciumcarbid und Wasserglas eine Druckfestigkeit von 680 *kg/cm*²; sie sind im MARTIN-Ofen unschmelzbar. Vielfach verwendet man das Siliciumcarbid auch nur als Überzug der Steine und Ofenwandungen.

Natürliche feuerfeste Baustoffe.

Neben den künstlich hergestellten feuerfesten Erzeugnissen finden auch einige natürliche Gesteinsarten beschränkte Verwendung. Es sind dies 1. Naturdinassteine, deren bekanntestes Vorkommen der Krummendorfer Quarzschiefer mit ungefähr 95% SiO_2 aus der Gegend von Strehlen in Schlesien ist.

Die Feuerfestigkeit desselben liegt zwischen SK 33–35 (LITINSKY, Schamotte und Silica 1925, 249, 165). Das Gestein wird zu Platten und Blöcken zersägt und in den Öfen fast fugenlos versetzt. Es dient zur Ausfütterung von Kalköfen, ebenso als Brenner in den Glasschmelzöfen.

2. Die Puddingsteine werden in England und Belgien gefunden und bestehen aus rundlichen, nuß- bis faustgroßen Quarzsteinen, die durch ein zementartiges kieseliges Bindemittel fest zusammengekittet sind. Die Steine sind von großer Härte und Zähigkeit und nur mit großer Mühe zu verarbeiten.

Die feuerfesten Mörtel oder Feuerzemente und Anstriche.

Da die feuerfesten Steine, wenn sie nicht sorgfältig geschliffen sind, nie so dicht aufeinanderliegen, daß sich die Lagerflächen voll berühren, so muß die Vereinigung der einzelnen Mauerwerkskörper zu einem Ganzen durch einen Bindestoff bewirkt werden. Solche Bindestoffe sind: 1. Die Silicamörtel; 2. die Schamottemörtel; 3. die Klebsandmörtel oder Sandmörtel; 4. die Feuerzemente oder Feuerkitte; 5. die Mörtel für Magnesitsteine; 6. die Mörtel für Kohlenstoffsteine; 7. die Anstrichmassen oder Schlichten.

Die Zusammensetzung dieser verschiedenen Mörtel und Kittstoffe entspricht den Gesichtspunkten, welche für die Herstellung der Steine aus den gleichnamigen Bestandteilen weiter oben behandelt sind. Für ihre Verwendung kommt in Betracht daß die gleichartigen Mörtel mit den gleichartigen Erzeugnissen zusammen vermauert werden müssen, also der Silicamörtel mit dem Silicastein, der Magnesitmörtel mit dem Magnesitstein u. s. w. Zu den Schutzanstrichen, welche in jüngster Zeit sowohl auf Silica wie auf Schamottemauerwerk sowie auch zum Übergießen von Graphittiegeln benutzt werden, gehört das Zirkalit, ein Zirkonpräparat. Es sintert schon bei Rotglut zu einer festen widerstandsfähigen Masse und schmilzt erst bei annähernd 2000°. Es hat einen sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten und neigt daher nicht zum Abheben und Abblättern von Mauerwerk. Die Anstrichmassen oder Schlichten bestehen aus staubfein gemahlenem Schamottemehl, Graphittiegelscherben, Graphit, Koksgrus, Tonmehl und Formsand und dienen in Stahlwerken zum Ausstreichen der Kokillen und Gußformen bzw. in den Gießereien zum Anstreichen der Kerne und Gußformen, damit die gegossenen Stücke eine saubere Oberfläche erhalten und sich vom Formsand leicht lösen lassen. Sofern Anstriche in den in der Keramik verwendeten Muffeln sowie zum Teil auch bei Gasretorten verwendet werden, haben sie nie den Zweck, das Material im Feuer widerstandsfähiger, sondern den Scherben für Gase weniger durchlässig zu machen.

Feuerfeste Hohlware.

Als solche kommen in Betracht die Kapseln zum Brennen von feinkeramischen Erzeugnissen, die Muffeln zum Aufschmelzen von Farben, Glasuren oder Emaillen, die Tiegel und Glashäfen in der Metall- und Glasfabrikation oder endlich die Destilliergefäße oder Retorten zur Leuchtgas- und Koksbereitung und Zinkgewinnung. Die für die jeweiligen Erzeugnisse benötigte Masse richtet sich nach dem Verwendungszweck.

1. Von den Kapseln und Muffeln wird einesteils eine gewisse Dichte zum Abhalten der Rauchgase, andererseits Volumbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit gefordert.

Nach Dorfner (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* 1926, 24) ist die Standsicherheit der Kapseln und Muffeln beim Brennen nicht nur von den verwendeten Rohstoffen, sondern namentlich von der Korngröße der Schamotte abhängig. So zeigen freitragend aufgehängte Stäbe aus 30% Wildsteiner Blauton und 70% Siliciumcarbid, bei SK 14 gebrannt, unter 70 *g* Belastung: 1. bei Siliciumcarbid von 0,04 *mm* Korngröße keine Durchbiegung; 2. bei ungesiebtem Siliciumcarbid von 0,01—3 *mm* Korngröße schwache Durchbiegung; 3. bei ungesiebtem grobem Siliciumcarbid von 2—3 *mm* Korngröße erhebliche Durchbiegung. H. Kohl und E. Kieffer (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1928**, 57) stellten fest, daß bei annähernd gleichartig zusammengesetzten Kapselmassen, von denen die erste statt eines sandhaltigen Tones geschlämmten Kaolin, die zweite einen sandhaltigen Ton und die gleiche Schamottekörnung, die dritte denselben Ton aber eine gröbere Schamottekörnung enthielten, die Massen 1 und 2 der dritten Masse an Lebensdauer unter der gleichen Beanspruchung um 25% überlegen waren. Nach R. A. Heindl und C. E. Mong (ebenda **1929**, 368) sollen gute Kapseln einen niedrigen Elastizitätsmodul, eine hohe Biegefestigkeit, eine Porosität unter 25% und eine niedrige, möglichst gleichmäßig verlaufende Wärmeausdehnung zwischen 20 und 250° aufweisen. Die Kapseln werden auf der Drehscheibe in Gipsformen geformt oder aus halbtrockener Masse in eisernen Stempelformen gepreßt, die Muffeln aus einzelnen Platten hergestellt und in lederhartem Zustande durch breiartige Masse (Schlicker) zu einem einheitlichen Körper zusammengesetzt. Praktische Winke für die Haltbarkeit der Kapseln gibt Seidel (*Sprechsaal* **1916**, 33).

2. Schmelztiegel, Gasdüsen und Retorten. Schmelztiegel müssen bei genügender Feuerfestigkeit hinreichend dicht sein, um der chemischen Einwirkung des Schmelzgutes und dem Eindringen der Schlacke widerstehen zu können. Sie dürfen bei der Anwärmung weder reißen noch springen und müssen unempfindlich gegen plötzlichen Temperaturwechsel sein.

Die erforderliche Dichte wird durch Benutzung eines Bindetons erreicht, welcher möglichst schon bei SK 1—3 dicht brennt; als Zusatzmittel kommen Schamotte, Quarz, kohlenstoffhaltige Materialien und besonders Stoffe wie Korund, Magnesia, Zirkon u. a. in Betracht. Man unterscheidet daher Schamottetiegel, Quarztiegel, kohlenstoffhaltige Tiegel und Tiegel aus besonderen Stoffen.

Schamottetiegel werden vorzugsweise zum Einschmelzen von basischen Stoffen aus einer Mischung von 1 Tl. Ton und 1—2 Tl. Schamotte hergestellt.

Quarzhaltige Tiegel. Hierzu gehoren die sog. hessischen Tiegel, die im allgemeinen weniger feuerbestandig als gute Schamotte- und Graphittiegel sind und wegen ihres Quarzgehalts von Metalloxyden und Alkalien stark angegriffen werden. Dagegen sind sie gegen Temperaturwechsel wenig empfindlich.

Kohlenstoffhaltige Tiegel. Der als Graphit, Koks oder Holzkohle angewendete Kohlenstoff wird durch plastischen feuerfesten Ton gebunden und auf der Topferscheibe oder durch Einstampfen in Holz- oder Metallformen in üblicher Weise verformt. Der Kohlengehalt besitzt fur die Metallschmelze und Gußstahlfabrikation nicht nur den Vorteil der Unschmelzbarkeit, sondern auch den, die Oxydation des zu schmelzenden Metalls durch den Luftsauerstoff zu verhindern.

Tiegel aus besonderen Massen. Für besonders hohe Temperaturen stellt man Tiegel aus Kalk, Magnesia, Korund, Tonerde, Alundum, Zirkonoxyd oder Carborundum her.

Die Kalk- und Magnesiatiegel werden zur Herstellung von Schmelzgut benutzt, das vor Aufnahme von Silicium oder Kohlenstoff geschutzt werden soll. Die Verwendung von Kunstkorund, Tonerde und Zirkonoxyd dagegen dient im wesentlichen nur zur Erhohung des Schmelzpunktes der Tiegelmasse. Die Zirkontiegel (*AEG*, HERAEUS u. a.) werden aus gereinigter Zirkonerde mit gallertartigem Zirkonhydroxyd und Starkekleister hergestellt und nach dem Trocknen im elektrischen Ofen bei hoher Temperatur gebrannt. Die Tiegel haben den Magnesittiegeln gegenuber den Vorteil, daß sie mechanisch haltbarer und gegen chemische Einflusse und Temperaturschwankungen widerstandsfahiger sind. Beachtenswerte Angaben zur Herstellung feuerfester Gerate mit Zirkondioxyd als Grundmasse verdanken wir RUFF (Uber die Herstellung feuerfester Gegenstande fur Temperaturen uber 2000°. Berlin 1914, herausgegeben vom Verein deutscher Ingenieure). Als Zusatze wurden verwendet Kieselsaure, Tonerde, Magnesia, Beryllimoxyd, Yttriumoxyd und Thoroxyd. Uber die mechanische Herstellung der Gerate s. *Sprechsaal* **1916**, 210 ff.

Tiegel aus Siliciumcarbid (Bd. IX, 485) sowie aus Siloxicon, Si_2C_2O, sind gegen schmelzendes Eisen sowie gegen saure und basische Schlacken außerst widerstandsfahig.

Glashäfen. Zur Herstellung von Glashafen benutzt man leicht sinternde Tone (deutsche Vorkommen: Westerwald, Großalmerode, Klingenberg, Passau, Löthain u. a.), welche möglichst hohe Feuerbeständigkeit besitzen, um die beim Schmelzen des Glases erforderliche Temperatur aushalten zu konnen. Als Zusatz wird Schamotte aus demselben Material benutzt.

Eine Schamotte aus Schieferton widersteht zwar der Einwirkung des schmelzenden Glases langer, aber die Glasschmelze lost den Bindeton auf, die Schiefertonschamottekorner verlieren ihren Zusammenhang und gehen in die Glasmasse als Steinchen uber, was zur Entstehung fehlerhafter Glaser Veranlassung gibt. Bruchstucke der alten Hafen konnen wiederum als Schamotte verwendet werden, mussen aber erst von der anhaftenden Glasschlacke befreit werden. (Praktische Winke gibt SCHRENK, *Sprechsaal* **1919**, 221.) Die Formgebung geschieht aus freier Hand oder unter Benutzung einer Holzform (sog. Hafenbutte), durch Stampfen um einen mehrteiligen Kern herum oder durch Gießen nach dem WEBERschen Verfahren.

Zinkdestilliergefaße müssen einen moglichst dichten Scherben besitzen, da sie nicht allein mit dem schmelzenden Zink und dessen Verunreinigungen (Blei), sondern auch mit den Zinkdämpfen in Berührung kommen. Die Herstellung erfolgt nach ähnlichen Grundsätzen wie die Herstellung der Glashafen (vgl. über Einzelheiten Zink).

Retorten. Die Gasretorten müssen neben der erforderlichen Feuerbeständigkeit eine große mechanische Festigkeit besitzen, damit der Koks ausgestoßen werden kann, ohne die Oberfläche der Retorten zu verletzen.

Als Masse verwendet die STETTINER CHAMOTTEFABRIK (BISCHOF, 406) eine Mischung von 4 Tl. gesiebtem Halleschen Ton, 2 Tl. fettem Westerwalder Ton, 8 Tl. Schamotte von Erbsengroße, 2 Tl. Schamotte von Stecknadelkopfgroße. Die Formgebung erfolgt in holzernen Formen entweder mit oder ohne Anwendung des Kernes. Die Retorte wird nach Herausziehen der Kernstücke innen geputzt und geglattet, getrocknet und stehend gebrannt. Zuweilen wird die Retorte innen mit einer Feldspatglasur versehen.

B. Geschirr aus Irden- oder Tongut. Je nachdem der Scherben vorwiegend nichtweißbrennend oder weißbrennend ist, wird unterschieden zwischen Töpfereierzeugnissen und Steingut.

I. Töpfereierzeugnisse.

1. Töpfergeschirre der Alten. Schon im Altertum wurden Töpferwaren von hoher künstlerischer Vollendung geschaffen, wovon die uns von den Alten überkommenen Erzeugnisse Kunde geben.

Ursprünglich beschränkte sich die Ausschmückung der Gefäße auf Einbuckelungen der Oberfläche, später auf Einritzen von Ornamenten mit dem Modellierholz; alsdann trat die Politur der Oberfläche, sodann der Beguß und endlich die Glasur hinzu, ein Alkalisilicat, welches bei den alten Erzeugnissen meist als außerordentlich dünne Haut aufliegt. Große Reichhaltigkeit der Form und des bildnerischen Schmuckes zeigen die auf uns überkommenen Gefäße der alten Griechen. Der Scherben aus feingeschlämmtem Ton geht von Grau und Gelb nach Rot über; er ist schwach gebrannt und mit dem Messer ritzbar. Die Ornamente wurden eingeritzt oder mit Metallstempeln in die feuchte Masse eingedrückt. Zur Bemalung wurden vorwiegend schwarze, gelbe und rotbraune lüsterartige Farben benutzt. Die römischen Töpfereierzeugnisse weisen 2 Arten auf, eine rote Ware (arretinische oder samische Ware, Terra sigillata) und eine seltenere schwarze (etruskisch-campanische) Ware. Töpfereien der ersten Art wurden bei Nachgrabungen in allen Ländern, in welchen einst römische Ansiedlungen sich befanden, und namentlich in Deutschland in großer Anzahl zutage gefördert. W. LUDOWICI hat in der Pfalz reiche Fundstätten dieser römischen Töpfereien erschlossen und über 120 Töpferöfen, teils rund, teils 4eckig, bloßgelegt[1]. Der zu ihnen benutzte Ton zeigt dieselbe Brennfarbe wie der noch heute in Rheinzabern vorkommende Ton. Außer den zahllosen Geschirren wurden auch die Werkzeuge zutage gefördert, besonders die sog. Modellier- oder Formschüsseln aus gebranntem Ton. Die auf den Gefäßen befindlichen, erhöht dargestellten Figuren (Ornamente) lagen in der Formschüssel vertieft und wurden in diese wahrscheinlich durch Stempel eingedrückt. Häufig wurden die Ornamente und figürlichen Darstellungen auch mittels eines Röhrchens aufgetragen, ähnlich wie heutigentags die Gieß- und Mahlbüchse benutzt wird. Die dritte Art der Ausschmückung ist die Einritzung oder Einkerbung. Die Terra-sigillata-Erzeugnisse sind glasiert und zeigen auf der Oberfläche einen hohen Glanz; die Nachahmung der Glasur ist bisher nicht gelungen. Indessen ist es FISCHER, früher in Sulzbach, jetzt in Bamberg, gelungen, durch Aufbringung eines Begusses und Polieren desselben in lederhartem Zustande (*D. R. P.* 206 395) die gleiche Wirkung zu erzielen wie bei den römischen Originalen; daß die Römer eine andere Technik angewendet haben, geht daraus hervor, daß die von ihnen benutzten Überzüge auch an Stellen, wohin der Polierstift nicht kommen kann, Glanz zeigen. In Anlehnung an die Technik der Römer schlägt HEINECKE (*D. R. P.* 339 339) vor, einen mit einem Flußmittel versetzten Ton, der von Natur oder künstlich einverleibt feinverteiltes Eisenoxyd in größerer Menge enthält, als Überzug zu verwenden, ihn bei reduzierendem Feuer zu brennen unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Dextrin oder Mehl, und die rote Farbe sich bei langsamer Abkühlung in oxydierender Atmosphäre entwickeln zu lassen. Das gleiche Verfahren wendet man schon lange in der Verblendziegelfabrikation an, indem man aus Tonen, welche sich in sauerstoffreicher Atmosphäre gelb brennen, zunächst durch Reduktion das Eisen abspaltet und infolgedessen bei der späteren Abkühlung in sauerstoffreicher Luft einen roten Stein erhält (vgl. SEGER, Gesammelte Schriften 1908, 105, 284; HIELSCHER, *Tonind.-Ztg.* **1913**, 391). Von wesentlichem Einfluß bei dem Verfahren von HEINECKE wird voraussichtlich die Zusammensetzung und Auswahl des Flußmittels sein.

2. Unser heutiges Töpfergeschirr, die sog. Hafner- oder Irdenware, hat einen wenig harten, mit dem Messer leicht ritzbaren porösen Scherben von gelblicher, rötlicher und auch bräunlicher Farbe und eine meist bleihaltige, mehr oder weniger gefärbte Glasur.

Zu der Herstellung der Töpfereierzeugnisse verwendet man sowohl kalkhaltigen Tonmergel, welcher wenigstens bis SK 010 gebrannt werden kann, ohne zu erweichen, wie auch schwer schmelzbare, kalkarme, eisenoxydhaltige Tone, die sich mit gelblicher bis rötlicher Farbe brennen. Da der Kalkgehalt im allgemeinen das haarrissefreie Haften der Glasur auf dem Scherben befördert, so wird kalkarmen Tonen zuweilen noch Kreide oder Mergel zugesetzt. SELCH (*Sprechsaal* **1916**, 188) führt dies darauf zurück, daß die Tonsubstanz beim Brennen durch feinverteilten Kalk aufgeschlossen und folglich die Wechselwirkung zwischen Scherben und Glasur erleichtert wird (vgl. auch TOSTMANN, *Keram. Rdsch.* **1915**, 83). Zu fette Tone werden mit Sand von etwa Streusandkörnung gemagert. Eine Verdichtung des Scherbens darf beim Brennen nicht stattfinden, weil die Geschirre das Kochen auf freiem Feuer, ohne zu zerspringen, vertragen müssen. Die Fabrikation ist auf Massenerzeugung von Gebrauchs- und Küchengeschirr eingestellt. Die Fabrikate müssen kochfest und wohlfeil sein. Die Formgebung geschieht auf der Töpferscheibe entweder freihändig unter Benutzung eines Kerbholzes, auf welchem die Maße der Formlinge eingeschnitten sind, oder in Gipsformen. Ist der Formling etwas angetrocknet (lederharter Zustand), so werden die Formnähte verputzt und die vorher geformten Henkel, Knöpfe, Füße u. dgl. ebenfalls in lederhartem Zustande mit etwas breiartiger Masse (Schlicker) angesetzt. Bei der Ausschmückung der Töpferwaren beschränkt man sich auf einfache Modellierung durch Einritzen oder Stempeln sowie auf einfache Begüsse und Glasuren. Je nach Art der Begüsse unterscheidet man:

Brauntöpferei, mit Beguß aus leicht rot brennendem Tone, und Weißtöpferei, bei welcher man mit eisenfreiem weißbrennenden Ton und Begüssen mit farbigen Massen durch Zusatz von Metalloxyden arbeitet.

---

[1] Die Arbeiten von W. LUDOWICI sind niedergelegt in 4 Werken: 1. Stempelnamen römischer Töpfer in meinen Ausgrabungen in Rheinzabern 1901—1904; 2. Stempelbilder römischer Töpfer in meinen Ausgrabungen in Rheinzabern 1901—1905; 3. Urnengräber römischer Töpfer in Rheinzabern, Stempelnamen und Stempelbilder, Ausgrabungen 1905—1908, und 4. Römische Ziegelgräber 1908—1912 (s. auch *Tonind. Ztg.* **1909**, 632 ff.).

Die Begüsse müssen hinsichtlich ihrer Schwindung beim Trocknen und Brennen dem Scherben angepaßt sein; sie werden entweder durch Eintauchen oder durch Aufgießen auf den angetrockneten lederharten Scherben des Geschirrs aufgebracht. Die Begüsse müssen fein gemahlen sein und dürfen nicht so dick aufgetragen werden, daß sie beim Trocknen oder Brennen abspringen. Um dem Geschirr reine, hellere Töne zu geben, wird weißbrennender Begußton verwendet, welcher mit Kobaltoxyd für Blau oder mit Kupferoxyd und Chromoxyd für Grün versetzt wird. Eine blaugrüne Tönung erhält man durch Kupferoxyd und Chromoxyd; Grau läßt sich mit Chromeisenstein, Braun durch Umbra oder Sienaerde erzielen.

Zur Belebung der Außenfläche wendet man das Sgraffito- oder Auskratzverfahren an (Znaimer Geschirr). Hierbei wird der gelbliche Scherben mit einem roten oder schwarzen Beguß oder der rote Körper mit einem weißen oder hellen Beguß überzogen. Nach dem Antrocknen werden geometrische Muster oder einfache Figuren mit dem Schabeisen herausgeschnitten, so daß an diesen Stellen die Grundfarbe des Scherbens wieder zum Vorschein kommt. Das Muster erscheint dann in der Farbe des Scherbens auf der Oberfläche liegend.

Einfache Malereien, wie Bandmuster, Perlenschnüre u. dgl., führt man unter Benutzung der Mal- oder Gießbüchse aus.

Die Glasur ist meistens bleihaltig. Als bleihaltige Stoffe kommen Glätte, Mennige und Glasurerz (Bleiglanz) in Anwendung. Der Sand muß für reinfarbige Glasuren weißbrennend sein, während für gewöhnliche Glasuren ein gelbbrennender, etwas eisenhaltiger Sand genügt. Die Zusammensetzung der Glasur schwankt zwischen 1 $PbO \cdot 1{,}5\ SiO_2$ und 1 $PbO \cdot 2\ SiO_2$. Die erste Glasur wird durch Mischen und Mahlen von 71 Tl. Bleioxyd und 29 Tl. Sand, die zweite durch Mischen und Mahlen von 65 Tl. Bleioxyd und 35 Tl. Sand erhalten. Zweckmäßig setzt man der Glasur noch etwas Ton hinzu, damit sie im trockenen Zustande an dem Geschirr besser haftet. Ein Zusatz von Kalk, eine Glasur z. B. von der Zusammensetzung 0,33 $CaO \cdot 0{,}67\ PbO \cdot SiO_2$ 149 Tl. Glätte, 33 Tl. Kreide und 60 Tl. Sand, liefert gute Resultate; doch sind diese Glasuren im allgemeinen etwas schwerer schmelzbar als die kalkfreien. Das Auftragen von Beguß und Glasur geschieht meist auf dem ungebrannten lederharten Scherben (Rohglasieren) entweder durch Begießen oder durch Eintauchen, zuweilen auch durch Aufspritzen oder Aufpudern (Beuteln). Letzteres ist wenig empfehlenswert, da die Einatmung von Bleiverbindungen die Gesundheit der Arbeiter schädigt. Von der unteren Standfläche des Geschirrs wird die Glasur abgekratzt, damit das Geschirr beim Brennen an der Auflagefläche nicht festbackt.

Der Bleigehalt der Glasuren darf nur so hoch sein, daß beim Kochen oder Aufbewahren der Speisen Blei von diesen nicht gelöst wird. Daher bestimmt das Reichsgesetz vom 1. Oktober 1888: „Eß-, Trink- und Kochgeschirre sowie auch Flüssigkeitsmaße dürfen nicht mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 *Gew.-Tl.* 4 *Gew.-Tl.* Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben." Die Bleilöslichkeit der Glasur verliert sich meist durch einmaliges Auskochen mit Wasser. Um die Arbeiter beim Auftragen der Glasur und beim Fertigmachen der Geschirre vor der Aufnahme von Blei durch die Atmungsorgane zu schützen, ist es notwendig, auf größte Reinlichkeit zu achten und Waschen, besonders vor den Ruhepausen zum Essen und am Schluß der Arbeit, zu veranlassen, ferner für das Wechseln der Kleider bei Beginn und nach Beendigung der Tätigkeit Sorge zu tragen. Größere Fabriken besitzen Waschvorrichtungen sowie Vorrichtungen zum Absaugen des Glasurstaubes an den Arbeitsplätzen. Wenn also die Arbeiter die nötige Vorsicht beim Arbeiten nicht fehlen lassen, liegt kein Grund vor, zu befürchten, daß sie sich durch Aufnahme von Blei schädigen. Der Ersatz des Bleies in den Glasuren durch andere, unschädliche Stoffe hat bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt, einesteils wegen zu großer technischer Schwierigkeiten und damit verbundener Verteuerung der Glasur, anderenteils, weil es bisher nicht gelungen ist, bleifreie Glasuren von gleicher Leuchtkraft und Tiefe der Farben herzustellen. (Über die Einführung von Ersatzstoffen vgl. TAFNER *Sprechsaal* **1913**, 301; DORFNER, ebenda **1914**, 390; BERGE, ebenda **1914**, 97; **1916**, 18; PUKALL, ebenda **1914**, 77; **1918**, 167; TOSTMANN, *Keram. Rdsch.* **1916**, 281; BARTEL, ebenda **1916**, 153; PETRIK, *Sprechsaal* **1914**, 147.)

Farbige Glasuren erhält man durch Zusatz von 3–5% färbenden feingemahlenen Metalloxyden, und zwar für Blau Kobaltoxyd, für Grün Chromoxyd und Kupferoxyd oder Kupferasche, für Rot Eisenoxyd, für Braun $^2/_3$ Eisenoxyd und $^1/_3$ Braunstein, für Schwarz ein Gemenge von 2 Tl. Braunstein, 1 Tl. Kupferoxyd, 1 Tl. Eisenoxyd und 1 Tl. Kobaltoxydul, für Gelb ungefärbte Glasur auf gelbem Scherben, für Hochgelb einige Prozent Eisenoxyd und 5–6 Tl. Schwefelantimon oder Antimonsäure. Durch Mischen der einzelnen Glasuren können die Farben noch variiert werden.

Das Brennen der Töpfergeschirre geschieht vorwiegend in liegenden Öfen (Kasseler Öfen), die entweder mit Holz, Braunkohlen oder Torf befeuert werden. Bei der Anwendung von Kohle oder Torf ist die Gegenwart von Schwefeldioxyd in den Brenngasen zu beachten, welches zur Bildung von Glasgalle und infolgedessen zu Trübungen auf der Oberfläche der Glasuren Veranlassung gibt; sie wird gegen Ende des Brandes durch ein zeitweilig rauchendes Feuer zerstört und dadurch in dem Glasfluß zur Lösung gebracht. Das Brennen der Töpfergeschirre geschieht meistens in freiem Feuer; nur Teller und Flachware oder hochwertigere Geschirre werden in Kapseln vor der direkten Berührung der Flamme geschützt.

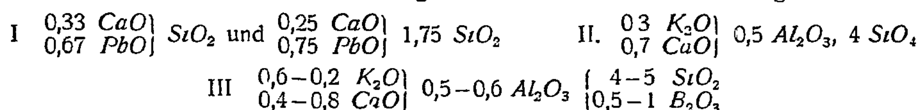
Kochgeschirre. Kochgeschirr, auch „feuerfestes Kochgeschirr" genannt, sind irdene Gefäße, Schüsseln, Töpfe und Geschirre, welche zum Kochen über freiem Feuer geeignet sind. Sie werden aus einem sandhaltigen, genügend plastischen, feuerfesteren Ton hergestellt und haben, in höherer Hitze gebrannt, einen festen, aber dennoch reichlich porösen Scherben.

Die Formgebung erfolgt meistens in Gipsformen; die Glasur wird meist erst auf den verglühten Scherben aufgebracht. Vom Steingut unterscheiden sie sich im wesentlichen nur durch den farbigen

Scherben, die Grobkörnigkeit und die größere Porosität des Scherbens. Die Brenntemperatur liegt etwa bei SK 2. Die Kochgeschirre müssen in allen Teilen einen gleichmäßig dicken Scherben aufweisen, weil sich sonst Spannungen im Scherben bilden und beim Erhitzen Zerspringen eintritt. Als Glasur verwendet man gleichfalls bleihaltige bzw. etwas schwerer schmelzende bleiarme oder bleifreie Glasuren. Sehr beliebt sind besonders schöne kastanienbraune oder noch dunklere Glasuren mit 6–8 Tl. Eisenoxyd und 3–4 Tl. Braunstein. Der farbig brennende Scherben wird innen entweder mit einem weißen Beguß unter Glasur oder mit einer undurchsichtigen weißen Zinnglasur überzogen, welche bei einer Zusammensetzung $PbO \cdot 2\,SiO_2$ mit etwa 10% Zinnoxyd versetzt wird. Der vorstehenden Glasurformel entspricht ein Versatz von 112 *Gew.-Tl.* Mennige, 60 *Gew.-Tl.* Quarz, 18–20 *Gew.-Tl.* Zinnoxyd. An Stelle von Zinnoxyd verwendet man als Trübungsmittel auch Fluoride, neuerdings auch Terrar (Kieselsäure und Zirkonoxyd, AUER-GESELLSCHAFT).

Dichtes Topfgeschirr, z. B. im Bunzlauer Bezirk, wird so scharf gebrannt, daß es dem Steinzeug nahekommt. Als Rohstoffe für dieses Geschirr kommen z. B. die Tone von Kamenz (Sachsen), von Muskau, von Tillendorf bei Bunzlau und von Pilsen in Betracht, welche sich bei heller Rotglut dichtbrennen und erst in hohem Feuer schmelzen.

Fette Tone werden durchschnittlich mit 30–40% Sand von Streusandkörnung gemagert. Die Brennfarbe dieser Geschirre ist hellfarbig gelb. Um ihnen äußerlich die beliebte rötlichbraune Farbe zu verleihen, werden sie mit farbig brennendem Ton engobiert. Als Glasuren verwendet man auf rohem oder verglühtem Scherben entweder Bleiglasuren oder Feldspat- bzw. Lehmglasuren. Ihre Zusammensetzung schwankt (I), Feldspatglasuren (II) können auf Grundlage des SK 4 verwendet werden. Außerdem verwendet man auch Kalktonerdeglasuren von der Zusammensetzung III.



$$\text{I}\quad \left.\begin{matrix}0{,}33\ CaO\\0{,}67\ PbO\end{matrix}\right\}SiO_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}0{,}25\ CaO\\0{,}75\ PbO\end{matrix}\right\}1{,}75\ SiO_2 \qquad \text{II.}\quad \left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}0{,}5\ Al_2O_3,\ 4\ SiO_2$$

$$\text{III}\quad \left.\begin{matrix}0{,}6-0{,}2\ K_2O\\0{,}4-0{,}8\ CaO\end{matrix}\right\}0{,}5-0{,}6\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}4-5\ SiO_2\\0{,}5-1\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Die für das Bunzlauer Geschirr charakteristische Schwarzfärbung der Glasur ist auf einen Eisengehalt der letzteren von 6–8% Fe_2O_3, reduzierendes Feuer und verhältnismäßig schnelles Kühlen bis zu dunkler Rotglut, die rotbraune Glasurfärbung dagegen auf eine längere Kühldauer zurückzuführen.

Sollen die Geschirre im Innern einen weißen Überzug erhalten, so werden sie mit einer leicht schmelzenden Porzellanmasse oder mit Begußton von Meißen engobiert, z. B. mit 200 Tl. Meißner Begußton, 100 Tl. Feldspat, 75 Tl. Porzellanglattscherben.

3. Blumentöpfe. Blumentöpfe, welche nicht als Schmuckgefäße, sondern zur Aufnahme von Pflanzen dienen sollen, müssen luft- und wasserdurchlässig und so hart gebrannt sein, daß sie unter der Einwirkung der beständigen Feuchtigkeit nicht erweichen oder mürbe werden bzw. durch Frost zerspringen.

Zur Herstellung werden möglichst kalkarme eisenschüssige Ziegel- und Töpfertone benutzt. Die Formgebung erfolgt entweder auf der Drehscheibe freihändig oder auf Stempelpressen, deren Form aus Metall besteht. Nach erfolgter Pressung wird der Stempel herausgezogen und der Blumentopf von unten her durch einen andern Stempel herausgedrückt.

4. Wasserkühler. Wasserkühler (Alkarazzas) benutzt man schon seit alters zum Kühlhalten von Wasser, Butter und Speisen.

Der Scherben muß so feinporig sein, daß das Wasser nur ganz langsam auf der Oberfläche verdunstet und dadurch eine Kühlung des Inhalts herbeiführt. Zur Herstellung dienen meist kalkreiche Tone. Um die Porosität zu steigern, werden organische Stoffe, wie Sägemehl, Torfmehl, Kohlenasche u. dgl., in feinster Verteilung zugemischt.

5. Lackware. Lackware oder Siderolith (Eisenstein) nennt man die aus gebranntem Ton hergestellten Schmuckgegenstände (Vasen, Ampeln, Leuchter, Figuren), welche nach dem Brennen mit farbigem Lack angestrichen werden. Hierdurch erhält man Imitationen von Bronzen, Kupferpatina u. dgl. (vgl. *Sprechsaal* **1917**, 127).

6. Von gleicher Art hinsichtlich Material und Herstellung sind die als Terralith bekannten Politurwaren, deren Oberfläche in lederhartem Zustande mit Leder geglättet oder mit dem Modellierholz oder Stahl poliert wird, so daß die unglasiert gebrannten Erzeugnisse eine dichte und glatte, glänzende Oberfläche zeigen.

7. Schmelzware wird hergestellt aus vorwiegend kalkhaltigem, gelbrötlich brennendem Ton, dessen Brennfarbe durch eine undurchsichtige, zinnoxydreiche Bleiglasur, die vorgeschmolzen wird (Schmelzglasur), bedeckt ist.

Zu den Schmelzwaren gehören die als Zinngeräte bekannten älteren Fayencen und Majoliken, sowie die mit Zinnglasur versehenen Ofen- oder Schmelzkacheln und die in gleicher Weise verzierten Wandbekleidungsplatten. Die Aufbereitung der Masse und die Formgebung des Geschirrs ist die gleiche wie die der vorstehend behandelten Töpferwaren. Das Brennen erfolgt zweimal. Die

geformten Geschirre werden zunächst einem schwächeren Verglüh- oder Schrühbrand ausgesetzt; sodann wird die zinnhaltige Glasur aufgetragen, die Malerei ausgeführt und das Geschirr zum zweiten Male bei erhöhter Temperatur glatt gebrannt. Die Glasur ist bleizinnhaltig und besteht im wesentlichen aus sog. Äscher, Sand und Kochsalz, wobei letzteres häufig durch Soda ersetzt wird. Der Äscher ist ein inniges Gemisch von Blei- und Zinnoxyd und wird dadurch gewonnen, daß metallisches Blei und Zinn bei mäßiger Rotglut in einer offenen Muffel unter ständigem Umrühren oxydiert werden. Die gewonnene Zinnbleiasche ermöglicht eine außerordentlich feine Verteilung des Zinnoxyds in der Glasur, wodurch die trübende Wirkung des Zinnoxyds erhöht wird. Den Zinngehalt des Äschers stellt man zweckmäßig nach dem Zinngehalt der Glasur ein; er schwankt zwischen 15 und 24% Zinnoxyd bei 85 bis 76% Bleioxyd. Glasuren für Schmelzgeschirr haben eine mittlere Zusammensetzung von 0,25 Na_2O, 0,75 PbO, 3,5 SiO_2, 0,8 SnO_2.

Der Glasurversatz wird bei kleinerem Bedarf in Kapseln, in größeren Fabriken in einem Flammofen (s. Abb. 28) geschmolzen, dessen Schmelzraum eine Wanne von 1–2 *m* Länge, 0,75–1 *m* Breite und etwa 25 *cm* Tiefe bildet. Die von anhaftender Schamotte befreite Glasurschmelze wird auf einem Brechwerk und auf einem Kollergang zerkleinert und auf Schlepp- oder Trommelmühlen fein gemahlen. Die gemahlene Glasur wird vor dem Gebrauch ausgewaschen, um in ihr enthaltene schwefelsaure Salze bzw. unzersetztes Kochsalz, welches bei der Verwendung von Chlornatrium in der Glasur enthalten sein könnte, auszulaugen. Farbige Glasuren werden durch Zusatz von 3–6% färbenden Metalloxyden hergestellt. Letztere werden zur besseren Verteilung der Metalloxyde mit kleinen Mengen des Glasurversatzes zu sog. Farbkörpern (s. Farben, keramische, Bd. IV, 815) verschmolzen und dann mit der geschmolzenen Glasur auf der Mühle in entsprechenden Mengen vereinigt. Das Glasieren geschieht durch Eintauchen oder Begießen. Die Bemalung erfolgt auf der weißen, rohen oder auf gebrannter Glasur. Bei Ziergeräten und Luxusgeschirr überzieht man diese Geschirre nach dem Einbrennen der Farbe, um möglichst weiche Töne zu erhalten, mit einer dünn aufgetragenen, leicht flüssigen Bleiglasur von der Zusammensetzung 0,3 CaO, 0,7 PbO, 0,1 Al_2O_3, 2,7 SiO_2, 0,3 B_2O_3. Die Zusammensetzung der für die Schmelzfarbe benutzten Farben ist ähnlich der der Steingutunterglasurfarben (s. Bd. IV, 833). Das Brennen geschieht in liegenden Töpferöfen, u. zw. bei Ofenkacheln im freien Feuer, bei feineren Geschirren im Muffelofen oder durch Einkapseln der Ware. Nach dem Einbrennen der Malerei erfolgt häufig noch eine Dekoration durch Gold (Glanzgold) oder Lüster bzw. Lüsterglasuren (Bd. VII, 409). Diese werden bei schwacher Rotglut entsprechend dem *Schmelzp.* SK 022–020 aufgebrannt.

Ofenkacheln. Die Ofenkacheln bestehen aus einem die Ansichtsfläche bildenden Blatt, das glatt oder reliefiert sein kann und eine Glasurschicht trägt und aus dem Rumpf, welcher als rechteckiger Ring an der Rückseite des Blattes mit geringem Abstande von den Seitenwänden angebracht ist und zum gegenseitigen Befestigen der Kacheln dient. Man unterscheidet Vollkacheln und Eckkacheln, Gesims- und Bekrönungsstücke.

Die Abmessungen der Ofenkacheln sind genormt durch DIN 509, 1289 und 1290; sie müssen eine schnelle Erwärmung beim Anheizen vertragen und haben die Aufgabe, die im Ofen von der Flamme erzeugte Wärme aufzuspeichern und diese auf die Zimmerluft zu übertragen. Bei der Beheizung soll gleichzeitig Wärmeaustausch der Zimmerluft stattfinden, indem die kalte Luft durch das Einsaugen in die Feuerung vom Fußboden abgesaugt und die nach oben strömende Wärme heruntergesaugt wird. Da die Kacheln schlechte Wärmeleiter sind, geben sie noch lange Zeit nach dem Erlöschen des Feuers Wärme ab, wodurch sie sich wesentlich von den eisernen Öfen unterscheiden.

Zur Herstellung der Kacheln verwendet man farbig brennende Tone. Bei den Kacheln mit glatter Ansichtsfläche wird die Brennfarbe entweder durch eine deckende, meist zinnhaltige Schmelzglasur (Schmelzkacheln) oder durch eine hellfarbig brennende Begußmasse (Begußkacheln) verdeckt. Um Reliefkacheln mit scharfen Ornamenten zu erhalten, legt man auf das vorgeformte Blatt eine dünne Tonschicht von hellerer Brennfarbe auf (Behauben oder Behauten). Kacheln mit dunkelfarbigen Glasuren (sog. altdeutsche Kacheln) werden ohne derartige Fournierungen hergestellt. Dem Tonvorkommen entsprechend ist die Kachelfabrikation lokalisiert; deutsche Fabrikationszentren sind Velten bei Berlin und Meißen bei Dresden; da auch die Technik an beiden Orten verschieden ist, spricht man von Berliner (Schmelzkacheln) und Meißner Kacheln (Schamotte- oder Begußkacheln).

Die Schmelzkacheln werden aus einem durchschnittlich 25–35% $CaCO_3$ und etwa 5% Fe_2O_3 enthaltenden Ton hergestellt, dessen *Schmelzp.* bei SK 1 liegt.

Magerungsmittel (Sand, ev. auch Schamottemehl) werden der abgeschlämmten Tonmilch in der Schlämmgrube zugesetzt und gut damit durchgerührt; die eingetrocknete Masse wird auf dem Tonschneider homogenisiert. Die Formgebung geschieht entweder von Hand oder durch Kolbenpressen. Neuerdings hat man Ofenkacheln auch auf Strangpressen hergestellt. Die maschinell geformten Kacheln besitzen den Vorzug größerer Dichte und Gleichmäßigkeit und haben daher auch gleichmäßigere Schwindung. Das Trocknen der Kacheln muß sehr langsam und vorsichtig erfolgen, damit das Blatt nicht zerreißt. Man hängt die Kacheln einzeln oder mit der glatten Oberfläche zu zweien zusammengeklemmt an Nägeln auf, damit die Luft sie von allen Seiten gleichmäßig umspülen kann. Tritt beim Trocknen oder Verglühen ein Einsinken der Oberfläche ein, so wird die Schauseite der glatten Kacheln nach dem ersten Brand auf der Schleifscheibe eben geschliffen. Unter dem Namen Neumarktkachel hat die Ofenfabrik C. Teichert in Meißen Ofenkacheln in den Handel gebracht, bei denen durch Trockenpressung Blatt und Rumpf in einem Stück hergestellt werden. Dadurch, daß diese Kacheln genau auf Maß gepreßt werden, fällt beim Ofensetzen das teure und zeitraubende Zuhauen auf genaue Größe fort (*Sprechsaal* **1915**, 370). Der erste Brand (Verglüh- oder Schrühbrand) dient zur Beseitigung der Schwindung der Kacheln. Nach dem Abschleifen werden

die Kacheln glasiert und glattgebrannt. Sowohl der erste wie der zweite Brand erfolgen bei gleich hohem Feuer (SK 010) und in der Regel in demselben Ofenraum des liegenden Töpfer- oder Kasseler Ofens, den man zur besseren Ausnutzung der abziehenden Flamme auch 2etagig anlegt.

Die Schmelzkachelglasuren haben eine mittlere Zusammensetzung (BERDEL, Chemisches Praktikum, Teil V und VI, 1929, 26 u. ff.) von:

$$\begin{matrix} 0{,}1-0{,}5\,R_2O \\ 0{,}9-0{,}5\,RO \end{matrix} \quad 0{,}1-0{,}25\,Al_2O_3 \left\{ \begin{matrix} 2-3{,}5\,SiO_2 \\ 0{,}2-0{,}5\,SnO_2 \\ 0{,}0-0{,}3\,B_2O_3. \end{matrix} \right.$$

Um die Glasur zu verbilligen, wird das Zinnoxyd ganz oder teilweise durch Zirkonoxyd (Terrar), Antimonoxyd, Titansäure (Rutil), Zinkoxyd, Tonerde, Knochenasche oder Flußspat ersetzt.

Die Zusammensetzung der Glasur muß der des Scherbens angepaßt werden. Kalkreiche Scherben verlangen kieselsäurereiche, kalkärmere Scherben weniger kieselsäurereiche Glasuren; Borsäure-, Blei- und Alkaligehalt sind dabei von bestimmendem Einfluß. Blättert die Glasur ab, so ist auf kalkreichen Scherben die Glasur leichtflüssiger einzustellen mit viel Alkalien und wenig Zinnoxyd; der Glasur kann etwas Kaolin zugesetzt werden. Auf kalkarmen Scherben verhindert man das Abblättern durch Verwendung einer strengflüssigeren Glasur unter Vermehrung des Zinnoxyd- und Verringerung des Alkaligehalts ohne Zusatz von Kaolin. Als farbige Schmelzglasuren kommen nur hellere Töne, wie Elfenbeingelb, Meergrün, Steingrau u. dgl., in Betracht; der Zusatz von färbenden Metalloxyden gestattet, den Zinnoxydgehalt zu erniedrigen.

Die Beguß- oder Schamottekacheln unterscheiden sich dadurch von den Schmelzkacheln, daß sie aus schwerer schmelzbarem, kalkarmem, mit Schamotte oder mit Sand und Schamotte gemagertem Ton hergestellt werden. Die Schamottekachelfabrikation ist in Deutschland in Meißen, Schlesien und Süddeutschland zu Hause. Der Beguß wird durch Aufgießen oder durch Vorformen hergestellt (vgl. HEINSTEIN, *Sprechsaal* **1919**, 138). Die Glasur ist durchsichtig, farblos oder gefärbt. Ihre Zusammensetzung schwankt, ohne Berücksichtigung eines etwaigen Tonerde- oder Borsäuregehaltes, meist zwischen $1\,RO : 1{,}45-2\,SiO_2$. Die farbigen Glasuren erhalten einen Zusatz von 3—5% färbenden Metalloxyden. Zuweilen werden die Kacheln auch noch mit einem Lüster überzogen und mit Glanzgoldzeichnungen versehen.

II. Weiß brennendes Irden- oder Tongutgeschirr (Steingut).

Zum Unterschied von der als „ordinäre Fayence" bekannten Töpferware mit farbigen Scherben bezeichnete man die aus weißbrennendem Ton hergestellte Ware früher als „feine Fayence"; jetzt nennt man dieses Erzeugnis Steingut. Der weiß- bis elfenbeinfarbige, poröse, erdige, wassersaugende Scherben zeigt auf der Bruchfläche ein gleichmäßig feinkörniges Gefüge; der Scherben ist hart und klingend und mit einer durchsichtigen, meist bleihaltigen, farblosen oder farbigen Glasur bedeckt, falls diese nicht wie bei den Filterkörpern und Tonzellen, zum Teil auch bei den Tonpfeifen, absichtlich fehlt. Die mit farbloser Glasur versehenen Gebrauchs- und Kunstgegenstände sind häufig mit Unterglasurmalerei ausgestattet.

Man unterscheidet Leicht-Steingut und Hart-Steingut. Das Leicht-Steingut zerfällt in das Ton-Steingut und das Kalk-Steingut; es hat einen spezifisch leichteren und weicheren Scherben als das spezifisch schwerere Hart- oder Feldspat-Steingut.

1. Das Ton-Steingut ist das älteste Steingut. Ursprünglich bestand es wohl nur aus entsprechend sandhaltigem Ton; später stellte man eine Masse her aus 80—85 Tl. fettem plastischem Ton, der mit 20—15 Tl. gebranntem Feuerstein oder Quarz gemagert ist, daher französisch Cailloutage (caillou = Kiesel), englisch Earthenware.

Die Masse ist flußmittelarm. Um ihr bei ihrem hohen Tongehalt die erforderliche Festigkeit zu geben, muß sie höher gebrannt werden als das Kalk-Steingut; eine leicht gelbliche Farbe wird durch Zusatz von kieselsäurereichem weißbrennendem Kaolin erreicht. Das Ton-Steingut dient zur Herstellung von Tonzellen, Filterkörpern für keimfreie Filtrate (PUKALL u. s. w., Bd. V, 371), Tonpfeifen, weniger für Haushaltungsgeschirr.

2. Das Kalk-Steingut vereinigt den Vorzug der Leichtigkeit mit dem der Weiße des Scherbens, die man durch Zusatz von 5—10% kohlensaurem Calcium, Kreide oder Kalkspat erreicht.

Quarz und Feuerstein sollen möglichst nur in gebranntem Zustande verwendet werden, damit durch die Neigung des ungebrannten Quarzes, beim Brennen zu wachsen, die Festigkeit des Scherbens nicht beeinträchtigt wird. Da der unglasierte gebrannte Scherben äußerlich demjenigen der Tonpfeifen ähnelt, obwohl die Tonpfeifenmasse keinen Kalk enthält, nennt der Franzose das Erzeugnis Fayence terre de pipe. Das Kalk-Steingut, früher vorwiegend in Deutschland fabriziert, dient wegen seines geringen Gewichtes vorwiegend als Exportware. An Stelle des kohlensauren Calciums kann man der Masse auch Dolomit oder eisenfreien dolomitischen Mergel zusetzen; magnesiahaltige Massen

oder solche mit Alkalifritte brennen schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur dicht und liefern bei der gewöhnlichen Garbrandtemperatur des Kalk-Steingutes (SK 1–5) einen mechanisch festen Scherben.

Die Grenzwerte der Zusammensetzung der Kalk-Steingutmassen (BERDEL, Chemisches Praktikum für Keramiker) schwanken zwischen 40–55 *Gew.-Tl.* Tonsubstanz und 20–5 *Gew.-Tl.* Kreide oder Kalkspat bei ungefähr 40 *Gew.-Tl.* Quarz (der Quarzgehalt steigt auch noch höher); wobei zu beachten ist, daß die Tonsubstanz zu annähernd gleichen Teilen stets einem fetten Ton und einem Kaolin entnommen wird.

3. Das Feldspat- oder Hart-Steingut ist spezifisch schwerer als das Ton- und Kalk-Steingut und hat wegen seiner größeren Haltbarkeit und Härte mehr und mehr die Oberhand gewonnen. Die Engländer nennen es white granite oder ironstone china bzw. seines Quarzgehalts wegen auch flintware. Die Franzosen bezeichnen es als fayence feldspathique.

Der Scherben ist dichter als der des Ton- und Kalk-Steinguts und nur noch wenig saugend. Das für besondere Zwecke hergestellte Sanitätsgeschirr (sanitary ware) oder Halbporzellan (semi porcelain) (Badewannen, Ausgußbecken, Klosetts, Waschtische, Wasserleitungsgegenstände und technische Artikel) ist fast dicht und bildet den Übergang zum Porzellan. Die Masse des Feldspat-Steinguts besteht aus weißbrennendem plastischem Ton, Kaolin, Quarz, Feldspat und Pegmatit (Schriftgranit) bzw. cornish stone, in England auch white stone oder kurzweg stone genannt. Die Brenntemperatur des Feldspat-Steinguts liegt zwischen SK 5–10. Die Grenzwerte (BERDEL, Chemisches Praktikum 1929) für die Zusammensetzung der Massen liegen zwischen 40–35 *Gew.-Tl.* Tonsubstanz, 55–45 *Gew.-Tl.* Quarz und 5–3 *Gew.-Tl.* Feldspat. Der Feldspatgehalt steigt aber auch höher.

Der Gehalt an plastischem Ton muß in mäßigen Grenzen gehalten werden, weil sonst die Masse zu schwer trocknet und zu stark schwindet, ev. sogar reißt; der Quarz muß vorgebrannt werden. Die Flußmittel, welche im Ton in feinster Verteilung enthalten sind, wirken bei der Brenntemperatur auf die Oberfläche der sie unmittelbar berührenden feinen Ton- und Quarzteilchen verkittend ein; es bilden sich Schmelzlösungen oder nach dem Erkalten feste Lösungen. Indessen wird die Temperatur nicht so hoch getrieben, daß eine völlige Durchdringung der Ton- und Quarzteilchen durch die schmelzenden Flußmittel stattfindet und dadurch eine Sinterung herbeigeführt wird. Im allgemeinen soll der Flußmittelgehalt nicht zu hoch sein, da sonst die Glasuren schwer haarrissefrei haften. Über die Ursachen des Rissigwerdens der Steingutglasuren vgl. SINGER, *Sprechsaal* **1917**, 284; ferner ebenda **1914**, 115.

Die Fabrikation dieser 3 Steingutarten, ihre Aufbereitung, Formgebung, Trocknung und das Brennen bietet wenig Unterschiedliches. Als weißbrennender, möglichst eisenarmer plastischer Ton war früher fast ausschließlich der fette englische blue oder ball clay in Benutzung. Jetzt verwendet man in Deutschland die gleichwertigen Tone von Löthain und Oberjahna bei Meißen, die Westerwälder Tone von Vallendar und Ebernhahn, die Pfälzer Tone von Grünstadt und Hettenleidelheim, die Tone von Großalmerode u. a.

Grobkörniger Sand wird durch Schlämmen entfernt. Das in dem erforderlichen Verhältnis aus Kaolin, plastischem Ton, Quarz und Feldspat bzw. beim Kalksteingut auch mit Kreide, Kalkspat oder Marmor versetzte Gemenge wird auf der Naßmühle gemahlen und zur Verhütung einer etwa gelblichen Brennfärbung mit einer geringen Menge blaufärbender löslicher Kobaltsalze (Kobaltsulfat, -chlorid oder -nitrat) versetzt; zum Ausfällen dient Ammoniak oder Natriumcarbonat. Der ausgiebig im Schraubenquirl gemischte Brei wird auf der Filterpresse vom Wasserüberschuß befreit und in eine knetbare Masse übergeführt, die man einige Zeit in dem Massekeller zur Erhöhung der Plastizität lagern läßt. Um ihr die zur Verformung erforderliche gleichmäßige Beschaffenheit zu geben, wird sie vor der Verarbeitung entweder mit der Hand geschlagen oder auf der Masseschlagmaschine (vgl. Abb. 8) durchgeknetet.

Die Formgebung erfolgt in Gipsformen durch Aufdrehen oder Gießen bzw. bei Platten durch Pressen getrockneter pulverförmiger klammfeuchter Masse mittels hydraulischen Druckes in Stahlformen sowie durch Stanzen auf Exzenterpressen. Zur Herstellung von Gießmasse wird breiförmige wasserarme Masse mit Soda durchgequirlt und in dünnflüssigen, gießfähigen Zustand übergeführt. Das Gießverfahren bietet den Vorzug der leichteren und einfacheren Arbeit bei größerer Produktion von Erzeugnissen. Da der Gießer keine Handgeschicklichkeit besitzen muß wie der Dreher, so kann eine minder hoch bezahlte Arbeitskraft verwendet werden; allerdings wird eine größere Anzahl von Formen gebraucht und diese auch von der in der Masse enthaltenen Soda stärker angegriffen als bei der Dreharbeit.

Nach der Formgebung werden die Stücke nachgearbeitet (die Formnähte beseitigt), getrocknet und 2mal gebrannt. Der Biskuit- oder Roh- bzw. Rauhbrand erfolgt bei hohem (Kalksteingut SK 1–5, Feldspatsteingut SK 5–10), der Glasurbrand bei niederem Feuer. Beim Biskuitbrand werden die Geschirre eingekapselt und auf- oder ineinandergesetzt, in 1etagigen Rundöfen mit aufsteigender oder auf- und absteigender Flamme bzw. bei Großbetrieben im Gaskammerofen von MENDHEIM oder in Tunnelöfen gebrannt. Bei 2etagigen Einzelöfen dient der untere Raum zum Biskuit-, der obere zum Glatt- oder Glasurbrand (*D. R. P.* 125 798, Ofen von UNGER). Die glasierten Erzeugnisse werden ebenfalls eingekapselt gebrannt, u. zw. werden die Flachwaren, um den Brennraum möglichst gut auszunutzen, entweder übereinandergeschichtet oder nebeneinanderstehend gebrannt. Damit die

glasierten Flächen nicht aneinanderbacken, werden die Gegenstände durch Zwischenstücke, die man je nach ihrer Form als Pinnen, Nägel, Dreispitze, Fingerhute oder Hahnenfüße bezeichnet, getrennt. Diese berühren die Erzeugnisse nur mit der Schneide oder Spitze auf der Rückseite, um der Glasurschicht nur eine möglichst geringe Auflage zu geben (Abb. 38). Der Glattbrand erfolgt durchschnittlich bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt von SK 010 – 1, bei Sanitätsgeschirr zuweilen höher.

Die Steingutglasuren sind leichtflüssig, bleihaltig oder bleifrei; sofern sie wasserlösliche Bestandteile (Soda, Pottasche, Borax, Borsäure) enthalten, werden sie vor dem Gebrauch mit einer hinreichenden Menge von Sand, Feldspat, Kreide, Bleioxyd oder Glätte und Kaolin gefrittet und wasserunlöslich gemacht.

Abb. 38. Anordnung des Brennguts in den Kapseln.

BERDEL (Chemisches Praktikum, 1929, 39) unterscheidet: 1. Glasuren für sehr niedrigen Glattbrand, bestimmt für leuchtende farbige Dekore und reiche Farbpalette (Glattbrandtemperatur SK 09 – 01); 2. Glasuren für Gebrauchsgeschirr, haltbar und rissefrei, farbige Unterglasurdekors, kräftig, aber nicht so leuchtend und nicht ganz so reich wie bei den vorigen (Glattbrandtemperatur SK 1 – 6); 3. Glasuren für Sanitätswaren, äußerst haltbar, farbige Unterglasurdekors mild, Farbpalette arm (Weichporzellantechnik; Glattbrandtemperatur SK 7 – 10).

Für Luxuserzeugnisse ist zur Hervorbringung leuchtender Farben die Bleiglasur unerläßlich. Die Versuche SEGERs, die Bleiglasur durch eine Baryt-Borsäure-Glasur zu ersetzen, haben wohl den Beweis erbracht, daß auf diesem Wege bei gleich niedrigem Feuer schöne glänzende Glasuren erzeugt werden können; sie vermögen aber nicht, in künstlerischer Hinsicht gleich weiche Farbtönungen hervorzubringen wie die Bleiglasur, vielmehr erscheinen unter den Baryt-Borsäure-Glasuren die Farben hart, und man hat für kunstgewerbliche Erzeugnisse auf die Bleiglasur zurückgegriffen.

Als Beispiele leichtflüssigster Steingutglasuren für kunstgewerbliche Erzeugnisse (Glattbrand SK 010 – 05) seien folgende erwähnt:

1. Alkalifreie Blei-Borsäure-Glasur. $\left.\begin{matrix}0{,}3\,CaO\\0{,}7\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}1\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}7\,SiO_2\\0{,}3\,B_2O_3\end{matrix}\right.$

Frittenversatz: 0,3 $CaCO_3$ = 30 *Gew.-Tl.* Kalkspat oder Marmor (Kreide), 0,7 PbO = 156 *Gew.-Tl.* Mennige, 2,5 SiO_2 = 150 *Gew.-Tl.* Quarzsand, 0,3 $B_2(OH)_6$ = 37 *Gew.-Tl.* Borsäurehydrat.

Mühlenversatz: Auf 343,8 *Gew.-Tl.* Fritte 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

2. Alkali-Blei-Borsäure-Glasur. $\left.\begin{matrix}0{,}25\,Na_2O\\0{,}35\,CaO\\0{,}40\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}2\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}50\,SiO_2\\0{,}50\,B_2O_3\end{matrix}\right.$

Frittenversatz: 0,25 $Na_2B_4O_7$ = 50,5 *Gew.-Tl.* Borax calc., 0,35 $CaCO_3$ = 35,0 *Gew.-Tl.* Marmor, 0,40 PbO = 89,2 *Gew.-Tl.* Mennige, 0,1 Al_2O_3, 0,2 SiO_2, 0,2 H_2O = 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin (ungebrannt), 2,1 SiO_2 = 126,0 *Gew.-Tl.* Quarzsand.

Mühlenversatz: Auf 305,7 *Gew.-Tl.* Fritte 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

3. Desgleichen mit geringerem Bleigehalt. $\left.\begin{matrix}0{,}12\,K_2O\\0{,}20\,Na_2O\\0{,}39\,CaO\\0{,}29\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}25\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}36\,SiO_2\\0{,}76\,B_2O_3\end{matrix}\right.$

Frittenversatz: 0,12 K_2CO_3 = 16,6 *Gew.-Tl.* Pottasche, 0,20 $Na_2B_4O_7$ = 40,4 *Gew.-Tl.* Borax calc., 0,39 $CaCO_3$ = 39,0 *Gew.-Tl.* Marmor, 0,29 PbO = 64,8 *Gew.-Tl.* Mennige, 0,15 Al_2O_3, 0,3 SiO_2, 0,3 H_2O = 38,8 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin (ungebrannt), 1,86 SiO_2 = 111,6 *Gew.-Tl.* Quarzsand, 0,36 $B_2(OH)_6$ = 44,6 *Gew.-Tl* Borsäurehydrat.

Mühlenversatz: Auf 308,6 *Gew.-Tl.* Fritte 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

4. Bleifreie Baryt-Borsäure-Glasur. $\left.\begin{matrix}0{,}25\,K_2O\\0{,}25\,Na_2O\\0{,}50\,BaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}2\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}4\,SiO_2\\0{,}6\,B_2O_3\end{matrix}\right.$

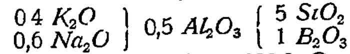
Frittenversatz: 0,10 K_2O, 0,1 Al_2O_3, 0,6 SiO_2 = 55,5 *Gew.-Tl.* Feldspat, 0,15 K_2CO_3 = 20,7 *Gew.-Tl.* Pottasche, 0,25 $Na_2B_4O_7$ = 50,5 *Gew.-Tl.* Borax calc., 0,50 $BaCO_3$ = 98,5 *Gew.-Tl.* Witherit, 1,8 SiO_2 = 103,0 *Gew.-Tl.* Quarzsand, 0 1 $B_2(OH)_6$ = 12,4 *Gew.-Tl.* Borsäurehydrat.

Mühlenversatz: Auf 311,8 *Gew.-Tl.* Fritte 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

An Stelle von Baryt benutzte TOSTMANN (*Sprechsaal* **1895**, 220) den schon von DOBEREINER für die Glasfabrikation empfohlenen Strontianit; Glasurerz (*PbS*) für Fritteglasuren hat sich nicht bewährt, da es nicht gelingt, das Bleisulfid zu entschwefeln (HIRSCH, *Keram. Rdsch.* **1917**, 189).

Beispiele für schwerflüssige Steingutglasur.

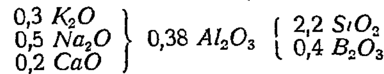
1. Bleifreie Alkali-Tonerde-Glasur (Glattbrand SK 07).



$$\left.\begin{matrix} 0{,}4\ K_2O \\ 0{,}6\ Na_2O \end{matrix}\right\} 0{,}5\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 5\ SiO_2 \\ 1\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Frittenversatz: 0,4 K_2O, 0,4 Al_2O_3, 2,4 SiO_2 = 222,8 *Gew.-Tl.* Feldspat, 0,1 Na_2CO_3 = 10,6 *Gew.-Tl.* Soda calc., 0,5 $Na_2B_4O_7$ = 101,0 *Gew.-Tl.* Borax calc., 2,4 SiO_2 = 144,0 *Gew.-Tl.* Quarzsand.
Mühlenversatz: Auf 474 *Gew.-Tl.* Fritte kommen 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

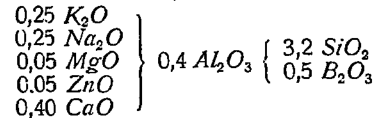
2. Bleifreie Alkali-Kalk-Tonerde-Glasur (Glattbrand SK 03).



$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}2\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}38\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}2\ SiO_2 \\ 0{,}4\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Frittenversatz: 0,3 K_2O, 0,3 Al_2O_3, 1,8 SiO_2 = 167,1 *Gew.-Tl.* Feldspat, 0,2 $Na_2B_4O_7$ = 40,4 *Gew.-Tl.* Borax calc., 0,3 Na_2CO_3 = 31,8 *Gew.-Tl.* Soda calc., 0,2 $CaCO_3$ = 20,0 *Gew.-Tl.* Kalkspat, 0,24 SiO_2 = 14,4 *Gew.-Tl.* Quarzsand.
Mühlenversatz: Auf 251,7 *Gew.-Tl.* Fritte kommen 20,7 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

3. Desgleichen schwer schmelzbar (Glattbrand SK 3–4).



$$\left.\begin{matrix} 0{,}25\ K_2O \\ 0{,}25\ Na_2O \\ 0{,}05\ MgO \\ 0{,}05\ ZnO \\ 0{,}40\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}4\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 3{,}2\ SiO_2 \\ 0{,}5\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Frittenversatz: 0,25 K_2O, 0,25 Al_2O_3, 1,5 SiO_2 = 193,3 *Gew.-Tl.* Feldspat, 0,25 $Na_2B_4O_7$ = 50,5 *Gew.-Tl.* Borax calc., 0,05 $MgCO_3$, = 4,2 *Gew.-Tl.* Magnesit, 0,05 ZnO = 4,1 *Gew.-Tl.* Zinkoxyd, 0,40 $CaCO_3$ = 40,0 *Gew.-Tl.* Kalkspat, 1,4 SiO_2 = 84,0 *Gew.-Tl.* Quarzsand.
Mühlenversatz: Auf 302,3 *Gew.-Tl.* Fritte kommen 38,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin.

Der Kalkgehalt erhöht im allgemeinen die Schwerschmelzbarkeit der Glasuren und kann, in reichlicher Menge zugesetzt, zu Mattglasuren führen. Häufig wird ein Teil des Bleigehalts nicht miteingefrittet, sondern als Bleiweiß dem Mühlenversatz zugesetzt und dadurch bewirkt, daß der Schwefelsäuregehalt aus den Brenngasen absorbiert wird, da das entstehende Bleisulfat leicht wieder zersetzt wird (BERDEL, Chemisches Praktikum 1929, Bd. V und VI, S. 41). Werden die leichtflüssigen Glasuren haarrissig, so ist dem abzuhelfen durch etwas weniger feines Mahlen der Glasur, durch höheren Glattbrand oder durch Verminderung des Natrongehalts innerhalb der Basen bzw. durch völlige Alkalifreiheit, wogegen man den Kalk- und Bleigehalt bzw. den Kieselsäure- und Tonerdegehalt erhöht. Auch ein höherer Biskuitbrand bzw. Zusatz von kohlensaurem Calcium oder Magnesit zum Scherben wirkt günstig (SELCH, *Sprechsaal* **1916**, 188). Springt die Glasur an den Ecken ab, so ist umgekehrt zu verfahren (vgl. auch H. KOHL, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1922**, H. 6). Nach RIEKE und STEGER (*Sprechsaal* **1914**, 478; *Keram. Rdsch.* **1921**, Nr. 28) wirken hinsichtlich der Haarrissigkeit ausschlaggebend Elastizität und Zugfestigkeit von Glasur und Scherben. Eingehende Studien über die Wärmeausdehnung und Elastizität von Masse und Glasur verdanken wir STEGER (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1927**, H. 1; **1928**, H. 4). Er stellte fest, daß sich einseitig glasierte dünne Plättchen aus keramischer Masse beim Erhitzen bzw. Abkühlen ebenso verhalten wie 2 miteinander verbundene gerade Streifen aus Metall von verschiedener Wärmeausdehnung, die sich beim Erhitzen bzw. Abkühlen krümmen. Eine Krümmung findet also sowohl statt, wenn beim Abkühlen die Glasur sich mehr zusammenzieht als der Scherben als auch im umgekehrten Falle. Zur Messung werden die Plättchen an einem Ende fest eingespannt und mittels eines STEGERschen Biegemessers gemessen. Die Erwärmung und Abkühlung erfolgt in dem elektrischen Ofen. Der mit dem Plättchen festverbundene Zeiger spielt auf der Skala.

In der Praxis ermittelt man das haarrissefreie Haften der Glasur auf dem Scherben, indem man ein glasiertes Probestück langsam auf 120° erhitzt und dann in Wasser von 15° abschreckt und den Versuch mehrere Male wiederholt. Wird die Erwärmung auf 200–230° gesteigert und erfolgt beim Abschrecken keine Haarrissigkeit, so ist die Glasur unbedingt dauernd haltbar (HARKORT, Amer. Ker. Ges. **1913**, 68). Nach SINGER haftet die Glasur haarrissefrei, wenn die in einem Becher eingeschmolzene Glasur denselben beim Abkühlen nicht zersprengt (*Keram. Rdsch.* **1917**, 279).

Farbige Glasuren stellt man unter Benutzung von Farbkörpern her, deren Zusammensetzung der farblosen Glasur entlehnt ist, um einheitliche Schmelzpunkte der verschiedenen Glasuren und durch die Verdünnung mit farbloser Glasur eine gleichmäßige Verteilung der färbenden Metalloxyde in der Glasurschmelze zu erreichen (vgl. SEGER, Ges. Schriften, S. 486 ff.). Zur Herstellung der Farbkörper ersetzt man die Hälfte der Flußmittel durch färbende Metalloxyde (*MO*).

Man erhält so aus der farblosen Glasur: $\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}1\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}7\ SiO_2 \\ 0{,}3\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$

Fritten von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} 0{,}15\ CaO \\ 0{,}35\ PbO \\ 0{,}50\ MO \end{matrix}\right\} 0{,}1\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}7\ SiO_2 \\ 0{,}3\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$

Dieser aus 15,0 *Gew.-Tl.* Marmor, 78,0 *Gew.-Tl.* Mennige, 25,9 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin (ungebrannt), 150,0 *Gew.-Tl.* Quarzsand, 37,2 *Gew.-Tl.* Borsäurehydrat bestehende Versatz wird zur Herstellung eines

braunen Farbkörpers versetzt mit	40	*Gew.-Tl.*	Fe_2O_3 bzw. 39,5 *Gew.-Tl.* Mn_2O_3
blauen " " "	37,5	"	CoO
grauen " " "	37,5	"	NiO
grünen " " "	39,5	"	CuO bzw. 38 *Gew.-Tl.* Cr_2O_3
gelben " " "	48	"	UO_3

Die geschmolzenen Farbkörper werden fein gemahlen, ausgewaschen und im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 mit farbloser Glasur versetzt. Bleifreie Glasuren verleihen einigen Metalloxyden andere Färbungen als bleihaltige; so z. B. gibt Kupferoxyd in bleifreien borsäurehaltigen Glasuren Türkisblau, in Bleiglasuren Moosgrün, Manganoxyd in bleifreien borsäurehaltigen Glasuren Violett, in Bleiglasuren Braun. In zinkhaltigen Glasuren geht die braune Färbung des Nickeloxyds bei steigendem Zinkgehalt in Purpur, dann in Blau über (PENCE, *Sprechsaal* **1914**, 17). Rote Körper stellt man her entweder durch Einführung von Pinkfarbkörpern (vgl. Bd. **IV**, 828) oder durch feine Verteilung von Gold in dem Glasurbrei. Unter borsäurehaltigen Glasuren nehmen die Pinkfarben stets einen bläulichen Stich an, während unter Bleiglasuren die rote Farbe gleichmäßiger rot erscheint (vgl. auch JACOB, *Tonind.-Ztg.* **1914**, 1617). Durch Gold gefärbte rote Glasuren erhält man dadurch, daß man der in Wasser aufgeschwemmten Glasur eine Lösung von Goldchlorid (etwa 1 *g* metallisches Gold in 100 cm^3 Wasser) zusetzt, das Ganze unter Umrühren erwärmt, unter Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung alkalisch macht und sodann mit Traubenzucker oder Glycerin reduziert. Sobald die erwärmte Glasur beim Umrühren eine rote Färbung angenommen hat, ist der Prozeß beendet. Ein Gehalt von 0,1% metallischem Gold gibt dunkelrot gefärbte Glasuren, während ein Gehalt von 0,01% Gold eine rosa Glasur liefert. Bei einem Gehalt von 0,0033% metallischem Gold und Zusatz von etwas Uranglasur erhält man gelbrosa Töne.

Um bei der Verwendung farbiger Glasuren nebeneinander das Ineinanderlaufen zu vermeiden, versieht man die verschiedenen Glasuren nach Art des Zellenschmelzes (émail cloisonné) mit erhabenen Umrahmungen oder Konturen, sog. Pasten, bestehend aus 75—85% Steingutmasse und 25—15% farbiger oder farbloser Glasur. Laufglasuren stellt man durch Erhöhung des Borsäure- oder Alkaligehalts etwas leichtflüssiger als die gewöhnliche Glasur her; sie werden dick aufgetragen, laufen von oben her über den ganzen schon einmal glasierten und glattgebrannten Scherben. Auch spritzt man verschiedenfarbige Glasuren übereinander und erreicht dadurch, daß die Farben allmählich ineinander übergehen.

Krystallglasuren erhält man durch Zusatz von Zinkoxyd, indem krystallisiertes Zinksilicat, $ZnO \cdot 0{,}5\, SiO_2$, oder titankieselsaures Calcium, $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, auf die schon glattgebrannte Grundglasur aufgebracht, d. h. dieser eingeimpft und dadurch krystallinische Ausscheidungen erzeugt werden, die sich namentlich an solchen Stellen, wo die Glasur in Vertiefungen dicker liegt, über die Glasuroberfläche verbreiten. Aventuringlasuren mit Ausscheidung feinster goldglänzender Flimmer erhält man durch Zusatz von 10—30% Eisenoxyd oder metallischem Eisenpulver in alkalireichen oder bleifreien Glasuren. Das gelöste Eisenoxyd scheidet sich bei langsamem Erkalten wieder ab. Vgl. MÄCKLER (*Tonind-Ztg.* **1896**, 207; ferner WÖHLER, ebenda **1896**, 219; WÄCHTER, ebenda **1890**, 170; WARTHA, ebenda **1890**, 70; PETRIK, ebenda **1896**, 275; ebenda über die Pariser Weltausstellung **1900**, 2060). Auch Kupfer-, Chrom- und Uran-Aventuringlasuren sind bekannt.

Durch Erhöhung des Kalk- oder des Tongehaltes bzw. durch Einführung von Magnesit oder durch Erniedrigung des Kieselsäuregehaltes erhält man Mattglasuren. Die Erscheinung der matten Oberfläche beruht nach STANLEY (*Sprechsaal* **1914**, 218) entweder darauf, daß die Glasur nicht blank gebrannt, also nicht genügend hoch gebrannt wurde, oder auf krystallinischen Ausscheidungen in der Glasuroberfläche oder darauf, daß die Glasur mit vielen Bläschen durchsetzt ist, was ebenfalls auf zu niedrigen Brenngrad beim Aufschmelzen der Glasur zurückzuführen ist (vgl. auch RIEKE und STEGER, *Sprechsaal* **1915**, 381).

Crackglasuren stellt man als Überfangglasuren her, indem zwei verschiedenartig gefärbte Glasuren übereinandergelegt und nacheinander in zwei Feuern eingebrannt werden; die obere Glasur zerreißt dann infolge starker Schwindung im zweiten Glattbrand, und die untere anders gefärbte Glasur tritt wieder hervor. Hierzu eignen sich besonders die Zinnglasuren. Von dieser Technik unterscheiden sich die Rißcrackelierungen, welche als haarrissige Glasuren ausgebildet sind. Die Risse werden alsdann durch Einreiben der Glasur mit Zuckerlösung gefüllt und der Zucker bei niederer Temperatur in der Muffel zum Verkohlen gebracht, dadurch färben sich die Risse schwarz; oder man taucht die glasierten Stücke in eine farbige Glasur; die Risse saugen sich mit der farbigen Glasur voll und erscheinen nach dem Abwaschen der farbigen Glasur entsprechend gefärbt. Die Crackglasurtechnik ist namentlich auf den asiatischen Porzellanen zur Ausbildung gekommen.

Unterglasurmalerei. Diese wird mit den in Bd. **IV**, 815, besprochenen Farben entweder von Hand ausgeführt oder durch Stempelung bzw. durch das sog. Druckverfahren.

Neben den Unterglasurverfahren benutzt man auch die sog. Unterglasurfarblösungen, welche hergestellt werden, indem man die Nitrate der färbenden Metalloxyde mit einem Gemisch von 75 *Gew.-Tl.* Glycerin und 25 *Gew.-Tl.* Alkohol versetzt und die Farblösungen auf das Biskuit aufstreicht. Dadurch erhält man matte, außerordentlich zarte Tönungen des Biskuits.

Eine eigenartige Wirkung erzielt man durch die Flußfarben (engl. flowing colours); auf die in der Unterglasurfarbe enthaltenen Metalloxyde (namentlich Kobaltoxyd und Pink) läßt man Chlordämpfe einwirken; die Chlordämpfe verflüchtigen einen Teil des Metalloxyds und bewirken dadurch ein Ausfließen der Farbe. Häufig schlägt sich dann das Kobaltchlorid oder das Chlorpink auf der Glasur nieder, wird von dieser aufgenommen und verleiht ihr schwache Farbtönungen. Besondere Wirkungen im Charakter moderner, dickaufliegender Malerei erzielt man durch die pastosen Unterglasur- oder Schlickerfarben; diese bestehen aus Steingutmasse mit Unterglasurfarbzusatz bis zu 25%. Haften die Farben nicht fest genug auf dem Scherben, so setzt man der Masse noch Glasur als Flußmittel zu.

Sehr weiche Tönungen erzielt man mit der Unterglasurmalerei, wenn man das Steingut zunächst mit einer Weichporzellanglasur glattbrennt, darauf die Unterglasurmalerei auf der Porzellanglasur herstellt und anfrittet und endlich das Ganze mit leichtflüssiger Steingutglasur überzieht.

Goldfonds (A. SCHMIDT, Die Keramik auf der Weltausstellung in Paris 1878, S. 64) stellt man her, indem man eine sehr dünne Lage von Glasur auf das Biskuit bringt, auf diese Sandkörner

pudert und das Ganze einbrennt. Der Gegenstand wird nun mit einer Abkochung von Quittenkernen überzogen und mit den passend zurechtgeschnittenen Goldblättern belegt, glasiert und gebrannt.

Einen besonderen Zweig der Steingutfabrikation bildet die Herstellung von Wandplatten.

Da es sich hierbei um völlig gleichartige und gleichgroße einfache Körper handelt, so ist ein solcher Betrieb auf Maschinen- und Fließarbeit eingestellt. Die trocken aufbereitete pulverförmige Masse wird mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 6% auf hydraulischen Pressen bzw. Friktionspressen verformt, nach dem Beseitigen des Preßgrates an den Seitenkanten eingekapselt und vorzugsweise in Tunnelöfen biskuitgebrannt. Sollen die Platten glasiert werden, so geschieht dies auf laufendem Band mittels Glasiermaschinen, durch die die Glasur aufgespritzt oder aufgegossen wird. Eine solche Glasiermaschine von DORST in Oberlind überzieht in 1^h bis zu 10000 Platten von 15×15 *cm* Größe. Die glasierten Platten gelangen mittels eines Transportgurtes zur Säuberungsstelle der Plattenränder und von dort in den Tunnelofen, in dem der Glattbrand stattfindet.

Sanitätsgeschirre, welche bei höherem Feuer gebrannt werden, deren Scherben fast dicht ist (Halbporzellan), bilden den Übergang zum Porzellan. Vielfach wird auf ihnen eine Porzellanglasur verwendet, deren Zusammensetzung etwa derjenigen des Weichporzellans entspricht. Sie ist wegen ihrer Härte der Abnutzung nur in geringem Maße ausgesetzt und daher für Gebrauchsgeschirr besonders geeignet.

Feuertonware ist eine stark schamottierte, dem Steinzeug nahestehende Ware, die häufig unter Benutzung von nicht weißbrennenden Tonen hergestellt wird. In solchen Fällen wird der Scherben meistens mit einer weißen deckenden Engobe überzogen, um den Gegenstand ansehnlicher zu machen. Aus Feuerton stellt man Badewannen, Waschtischplatten, Ausgußbecken und den Belag von Pissoirs her. Die Glasur ähnelt derjenigen auf dem Sanitätssteingut (BERDEL, Chemisches Praktikum 1929, 87, und M. JACOBY, *Keram. Rdsch.* **1929**, Nr. 43).

Tonzellen, Filterkörper. Diese müssen eine hinreichende Haltbarkeit besitzen und dem Durchgange des elektrischen Stromes einen genügenden Widerstand entgegensetzen bzw. als Filter die Fähigkeit besitzen, Flüssigkeiten zu klären und die Herstellung möglichst keimfreien Trinkwassers zu gewährleisten. Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist die Benutzung kalkhaltiger Steingutmassen für die Herstellung galvanischer Elemente ausgeschlossen, da der Kalk des Scherbens von den Säuren gelöst wird. Man verwendet daher entweder Tonsteingut- oder Feldspatsteingutmassen. Sollen die Zellen stark porös sein, so werden der Masse Sägemehl, Holzkohle oder Kokspulver zugesetzt. Die Gestaltung erfolgt entweder durch Formarbeit oder durch Gießen. Zu Gießmassen wählt man einen Versatz mit mehr mageren Tonen bzw. setzt der Masse feingemahlenes gebranntes Scherbenmehl zu.

Mit Versuchen, gebrannte Tonkörper zur Herstellung von Filtern nutzbar zu machen, ist man schon seit Jahren beschäftigt gewesen. Zunächst verwendete man dazu ähnliche Massen wie zu den Tonzellen, indem man die Tone zur Erhöhung der Porosität mit organischen Substanzen versetzte oder aus der gebrannten Tonmasse den Kalk durch Säuren auslaugte (OLSCHEWSKY). Die Herstellung von Tonfiltern zur Gewinnung keimfreier Filtrate gelang zuerst CHAMBERLAND (*Ton.-Industrie* **1884**, 394); er benutzte dazu verglühte Porzellanmasse. PUKALL (WITT, Die chem. Industrie auf der Weltausstellung zu Chicago 1894, S. 97) stellte unter Benutzung der Arbeit von SEGER (SEGER, Ges. Schriften S. 531; der quarzhaltige geschlämmte Sennewitzer Kaolin hatte im Porzellanscharffeuer noch eine Porosität bis zu 14,2%) über die Porosität des gebrannten Halleschen Kaolins mit bestem Erfolg Filterkörper her, indem er den Halleschen Kaolin, welcher im geschlämmten Zustande 35% Quarz enthält, bei hohen Temperaturen brannte. Die Massen besitzen eine hohe Festigkeit und die Fähigkeit, keimfreie Filtrate zu liefern.

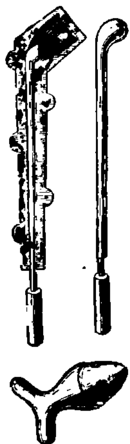


Abb. 39. Formgebung der Tonpfeifen.

Tonpfeifen. Die Tonpfeifenmasse entspricht ebenfalls der Zusammensetzung des Tonsteingutes. Man benutzt der Wohlfeilheit halber lediglich bildsame, sehr fette, in niedriger Temperatur weiß brennende Tone, die als sog. Pfeifentone (Westerwaldtone von Höhr und Vallendar) bekannt sind.

Eigenartig ist die Gestaltung der Pfeifen. Ihr Stiel wird aus der Presse nach Art der Wurstpressen als vollzylindrischer Strang ausgepreßt und in die entsprechenden Längen geschnitten. An das eine Ende des Stranges wird ein kleiner Tonwulst angeheftet, aus dem später der Kopf geformt wird. Nachdem der Formling etwas angetrocknet ist, legt man ihn in eine 2teilige geölte Metallform,

Die geschmolzenen Farbkörper werden fein gemahlen, ausgewaschen und im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 mit farbloser Glasur versetzt. Bleifreie Glasuren verleihen einigen Metalloxyden andere Färbungen als bleihaltige; so z. B. gibt Kupferoxyd in bleifreien borsäurehaltigen Glasuren Türkisblau, in Bleiglasuren Moosgrün, Manganoxyd in bleifreien borsäurehaltigen Glasuren Violett, in Bleiglasuren Braun. In zinkhaltigen Glasuren geht die braune Färbung des Nickeloxyds bei steigendem Zinkgehalt in Purpur, dann in Blau über (PENCE, *Sprechsaal* **1914**, 17). Rote Körper stellt man her entweder durch Einführung von Pinkfarbkörpern (vgl. Bd. IV, 828) oder durch feine Verteilung von Gold in dem Glasurbrei. Unter borsäurehaltigen Glasuren nehmen die Pinkfarben stets einen bläulichen Stich an, während unter Bleiglasuren die rote Farbe gleichmäßiger rot erscheint (vgl. auch JACOB, *Tonind.-Ztg.* **1914**, 1617). Durch Gold gefärbte rote Glasuren erhält man dadurch, daß man der in Wasser aufgeschwemmten Glasur eine Lösung von Goldchlorid (etwa 1 *g* metallisches Gold in 100 cm^3 Wasser) zusetzt, das Ganze unter Umrühren erwärmt, unter Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung alkalisch macht und sodann mit Traubenzucker oder Glycerin reduziert. Sobald die erwärmte Glasur beim Umrühren eine rote Färbung angenommen hat, ist der Prozeß beendet. Ein Gehalt von 0,1% metallischem Gold gibt dunkelrot gefärbte Glasuren, während ein Gehalt von 0,01% Gold eine rosa Glasur liefert. Bei einem Gehalt von 0,0033% metallischem Gold und Zusatz von etwas Uranglasur erhält man gelbrosa Töne.

Um bei der Verwendung farbiger Glasuren nebeneinander das Ineinanderlaufen zu vermeiden, versieht man die verschiedenen Glasuren nach Art des Zellenschmelzes (émail cloisonné) mit erhabenen Umrahmungen oder Konturen, sog. Pasten, bestehend aus 75–85% Steingutmasse und 25–15% farbiger oder farbloser Glasur. Laufglasuren stellt man durch Erhöhung des Borsäure- oder Alkaligehalts etwas leichtflüssiger als die gewöhnliche Glasur her; sie werden dick aufgetragen, laufen von oben her über den ganzen schon einmal glasierten und glattgebrannten Scherben. Auch spritzt man verschiedenfarbige Glasuren übereinander und erreicht dadurch, daß die Farben allmählich ineinander übergehen.

Krystallglasuren erhält man durch Zusatz von Zinkoxyd, indem krystallisiertes Zinksilicat, $ZnO \cdot 0,5\, SiO_2$, oder titankieselsaures Calcium, $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, auf die schon glattgebrannte Grundglasur aufgebracht, d. h. dieser eingeimpft und dadurch krystallinische Ausscheidungen erzeugt werden, die sich namentlich an solchen Stellen, wo die Glasur in Vertiefungen dicker liegt, über die Glasuroberfläche verbreiten. Aventuringlasuren mit Ausscheidung feinster goldglänzender Flimmer erhält man durch Zusatz von 10–30% Eisenoxyd oder metallischem Eisenpulver in alkalireichen oder bleifreien Glasuren. Das gelöste Eisenoxyd scheidet sich bei langsamem Erkalten wieder ab. Vgl. MÄCKLER (*Tonind-Ztg.* **1896**, 207; ferner WÖHLER, ebenda **1896**, 219; WÄCHTER, ebenda **1890**, 170; WARTHA, ebenda **1890**, 70; PETRIK, ebenda **1896**, 275; ebenda über die Pariser Weltausstellung **1900**, 2060). Auch Kupfer-, Chrom- und Uran-Aventuringlasuren sind bekannt.

Durch Erhöhung des Kalk- oder des Tongehaltes bzw. durch Einführung von Magnesit oder durch Erniedrigung des Kieselsäuregehaltes erhält man Mattglasuren. Die Erscheinung der matten Oberfläche beruht nach STANLEY (*Sprechsaal* **1914**, 218) entweder darauf, daß die Glasur nicht blank gebrannt, also nicht genügend hoch gebrannt wurde, oder auf krystallinischen Ausscheidungen in der Glasuroberfläche oder darauf, daß die Glasur mit vielen Bläschen durchsetzt ist, was ebenfalls auf zu niedrigen Brenngrad beim Aufschmelzen der Glasur zurückzuführen ist (vgl. auch RIEKE und STEGER, *Sprechsaal* **1915**, 381).

Crackglasuren stellt man als Überfangglasuren her, indem zwei verschiedenartig gefärbte Glasuren übereinandergelegt und nacheinander in zwei Feuern eingebrannt werden; die obere Glasur zerreißt dann infolge starker Schwindung im zweiten Glattbrand, und die untere anders gefärbte Glasur tritt wieder hervor. Hierzu eignen sich besonders die Zinnglasuren. Von dieser Technik unterscheiden sich die Rißcrackelierungen, welche als haarrissige Glasuren ausgebildet sind. Die Risse werden alsdann durch Einreiben der Glasur mit Zuckerlösung gefüllt und der Zucker bei niederer Temperatur in der Muffel zum Verkohlen gebracht, dadurch färben sich die Risse schwarz; oder man taucht die glasierten Stücke in eine farbige Glasur; die Risse saugen sich mit der farbigen Glasur voll und erscheinen nach dem Abwaschen der farbigen Glasur entsprechend gefärbt. Die Crackglasurtechnik ist namentlich auf den asiatischen Porzellanen zur Ausbildung gekommen.

Unterglasurmalerei. Diese wird mit den in Bd. IV, 815, besprochenen Farben entweder von Hand ausgeführt oder durch Stempelung bzw. durch das sog. Druckverfahren.

Neben den Unterglasurverfahren benutzt man auch die sog. Unterglasurfarblösungen, welche hergestellt werden, indem man die Nitrate der färbenden Metalloxyde mit einem Gemisch von 75 *Gew.-Tl.* Glycerin und 25 *Gew.-Tl.* Alkohol versetzt und die Farblösungen auf das Biskuit aufstreicht. Dadurch erhält man matte, außerordentlich zarte Tönungen des Biskuits.

Eine eigenartige Wirkung erzielt man durch die Flußfarben (engl. flowing colours); auf die in der Unterglasurfarbe enthaltenen Metalloxyde (namentlich Kobaltoxyd und Pink) läßt man Chlordämpfe einwirken; die Chlordämpfe verflüchtigen einen Teil des Metalloxyds und bewirken dadurch ein Ausfließen der Farbe. Häufig schlägt sich dann das Kobaltchlorid oder das Chlorpink auf der Glasur nieder, wird von dieser aufgenommen und verleiht ihr schwache Farbtönungen. Besondere Wirkungen im Charakter moderner, dickaufliegender Malerei erzielt man durch die pastosen Unterglasur- oder Schlickerfarben; diese bestehen aus Steingutmasse mit Unterglasurfarbzusatz bis zu 25%. Haften die Farben nicht fest genug auf dem Scherben, so setzt man der Masse noch Glasur als Flußmittel zu.

Sehr weiche Tönungen erzielt man mit der Unterglasurmalerei, wenn man das Steingut zunächst mit einer Weichporzellanglasur glattbrennt, darauf die Unterglasurmalerei auf der Porzellanglasur herstellt und anfrittet und endlich das Ganze mit leichtflüssiger Steingutglasur überzieht.

Goldfonds (A. SCHMIDT, Die Keramik auf der Weltausstellung in Paris 1878, S. 64) stellt man her, indem man eine sehr dünne Lage von Glasur auf das Biskuit bringt, auf diese Sandkörner

die sog. iron bricks oder blue bricks durch Versatz von feuerfestem Ton mit stark eisenhaltigen Tonen hergestellt werden. Eine Sonderstellung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise nehmen die zuerst in Ungarn hergestellten Keramitziegel (nach ihrem Erfinder ROST auch Rostolith genannt) ein, bei welchen feuerfester Ton mit einem sehr kalkreichen Ton gemischt und auf Trockenpressen verformt wird.

Keramitziegel enthalten in gebranntem Zustande etwa 10% *CaO*, 4–5% *MgO* und 5–8% Fe_2O_3; sie werden in Einzelöfen mit überschlagender Flamme oder in Kammerringöfen oder im Gaskammerofen von MENDHEIM bei Temperaturen zwischen SK 3 und 10 gebrannt und haben im allgemeinen eine ledergelbe Farbe, während die aus kalkarmen Tonen hergestellten Klinker, in reduzierendem Feuer gebrannt, blaurot bis schwarz sind. Über den Einfluß der Verdichtung durch den Gehalt an Alkalien bzw. Sinterungszusatz von Manganoxyd und Eisenoxyd vgl. NISCH, *Tonind.-Ztg.* **1927**, 1315 ff. Zuweilen gibt man den Klinkern auch durch Salzglasur (s. S. 77) eine glasurartige Oberfläche. Die Klinker werden als Vormauerungsziegel und wegen ihrer großen Druckfestigkeit zu Pfeilern und Brückengewölben, ferner zu Wasserbauten und Fundamentierungen, endlich als Pflastermaterial verwendet. Dementsprechend sind die Anforderungen, welche man an sie stellt, verschieden. Während zur Herstellung stark belasteten Mauerwerks eine hohe Druckfestigkeit gefordert wird, muß bei der Verwendung für Straßenpflaster die Widerstandsfähigkeit der Oberfläche durch Schleifwirkung und die Stoßfestigkeit der Kanten möglichst groß sein.

Die Abnutzbarkeit der als Pflastersteine dienenden Klinker wird auf einer Schleifmaschine nach BÖHME durch Abschleifen mit Schmirgel geprüft. Gute Pflasterklinker sollen bei 440 Umdrehungen der Scheibe nicht mehr als 12–14 cm^3 Abnutzung zeigen; allerhärteste Klinker zeigen nur eine solche von 3–4 cm^3. Um die Abnutzbarkeit der Klinker, welche diese durch die Pferdehufe und Räder erfahren, zu ermitteln, werden sie auf Stoßfestigkeit geprüft, indem man aus zunehmender Höhe Gewichte von 1–5 *kg* Schwere auf sie niederfallen läßt bzw. indem man eine Anzahl von Klinkern in einer 12–16seitigen Polygontrommel bei einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen auf die Abnutzung ihrer Kanten untersucht. Die zur Herstellung von Mauerwerkskörpern dienenden Klinker müssen nach neueren Bestimmungen eine Mindestdruckfestigkeit (Mittel aus 10 Prüfungen) von wenigstens 350 kg/cm^2 aufweisen, Hartbrandziegel eine solche von mindestens 250 kg/cm^2. (Vgl. DIN 105.) Die Druckfestigkeit steigt aber bei den Keramitziegeln auf 3000–4000 kg/cm^2.

Fußbodenplatten (Fliesen). Die Fußbodenplatten unterscheiden sich, sofern es sich um einfarbige Erzeugnisse handelt, von den Klinkern nur durch die Form; ihre Oberfläche ist meistens mit einem vertieft eingepreßten Flächenmuster versehen, um ihr die Glätte zu nehmen bzw. um sie mannigfaltiger erscheinen zu lassen.

Bei Tonen, welche keine reine Brennfarbe besitzen, wird die Oberfläche der Platte mit reinfarbig brennendem Ton überzogen. Die ordinäre Fußbodenplatte wird naß geformt, die Aufbereitung der Masse erfolgt sorgfältiger als bei den Ziegeln, ist aber sonst eine ähnliche, die Formgebung erfolgt auf Strangpressen, ev. durch Nachpressen in lederhartem Zustand mit Mustereindruck. Für mehrfarbig gemusterte, sog. Mettlacher oder Mosaikplatten findet Trockenaufbereitung und Trockenpressung statt. Um reine Farben zu erhalten, müssen weißbrennende Tone verwendet werden; diese Massen werden nur als Überzug verwendet (PURDY, *Sprechsaal* **1913**, 159).

Zur Herstellung der farbig gemusterten Platten nach Mettlacher Art setzt man in den Formrahmen der hydraulischen Presse (S. 66) eine aus einzelnen Zellen bestehende Schablone aus Messingstreifen, deren einzelne Fächer, die genau dem Muster der Zeichnung entsprechen, mit den entsprechenden Farbpulvern gefüllt werden. Sind alle Fächer bis zur Höhe der Schablone gefüllt, so zieht man diese behutsam heraus, füllt die Form mit wohlfeilerem, schamottiertem, aber sinterungsfähigem Tonpulver voll und preßt in 2 Arbeitsgängen: zuerst durch Niederdruck bei 30–50 *Atm.* zur Austreibung der in dem Tonpulver enthaltenen Luft, dann durch Hochdruck bei 200–250 *Atm.* Mit der Feuersteinpresse bzw. der Drehtischpresse von SPINDLER werden in 1 h etwa 800 Platten von 15×15 *cm* Größe hergestellt. Die Platten werden verputzt, getrocknet und in 4eckigen Kapseln, durch Tonsplitter voneinander getrennt, um das Zusammenbacken zu verhindern, in Einzelöfen mit überschlagender Flamme oder im MENDHEIM-Gaskammerofen stehend gebrannt. Für das Brennen von gesinterten Steinzeugplatten erfüllt der Tunnelofen noch nicht alle an ihn zu stellenden Anforderungen (O. KAUFFMANN, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1928**, 501; vgl. auch *Sprechsaal* **1919**, 181, 190). Das Brennen, SK 8–9, geschieht bei oxydierendem Feuer, damit die Farben nicht leiden. Der Kohlenverbrauch der Einzelöfen ist sehr verschieden; im MENDHEIM Gaskammerofen rechnet man für 1000 *kg* Einsatz (einschließlich Kapseln) 140 *kg* Steinkohle (*Tonind.-Ztg.* **1900**, 293, 896).

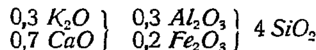
Die Fußbodenplatten werden stets ohne Glasur hergestellt, die Wandbekleidungsplatten jedoch häufig mit einer leichtflüssigen, meist bleihaltigen Glasur versehen. Nach Veröffentlichungen des MATERIALPRÜFUNGSAMTES in Groß-Lichterfelde (*Tonind.-Ztg.* **1892**, 200) übertrifft die Härte besserer Tonplatten häufig die des Granits und Porphyrs.

Mosaikfußböden und Mosaikbilder nach Art der altrömischen Marmormosaiken werden aus kleinen, verschieden gefärbten Tonsteinchen von etwa 1 cm^2 Größe hergestellt, die entweder aus großen, ausgewalzten Tonblättern ausgestochen oder durch Trockenpressung erzeugt werden.

Kanalisationsröhren. Die Kanalisations- oder Steinzeugröhren zur Ableitung der Abwässer sind mit Glasur versehen, besitzen aber nicht immer den völlig gesinterten Scherben wie die Klinker, da die Temperatur, bei welcher das Sintern vor sich geht, nicht immer an allen Stellen des Ofens erreicht wird, ohne an anderen eine Überhitzung zu verursachen.

Um den erwünschten Temperaturausgleich über den ganzen Ofenraum herbeizuführen, erfolgt das Brennen zeitweilig mit stark reduzierender Flamme, wobei in den Poren des noch nicht geschlossenen Scherbens schwer verbrennlicher Graphit abgelagert und das Eisenoxyd zu Oxydul reduziert wird, so daß die Bruchfläche dunkelgrau bis schwarz und einem gesinterten Scherben ähnlich erscheint. Kann bei einem nicht völlig versinterten Scherben während der Abkühlung der Sauerstoff, solange das Ofeninnere noch rotglühend ist, seine oxydierende Wirkung voll ausüben, so findet die Umwandlung des Graphits in Kohlendioxyd in größerem Maße statt, und die natürliche Brennfarbe des Tones tritt in Erscheinung. Selbst nicht ganz gesinterte Steinzeugrohre sind darum nicht weniger gut, da die Glasur den Scherben abdichtet und auch der etwas poröse Scherben entsprechend der verwendeten Tonmasse eine hohe Festigkeit besitzt. Die für die Röhrenfabrikation zu benutzenden Massen müssen von hoher Bildsamkeit sein und dürfen trotzdem beim Trocknen und Brennen nicht allzu stark schwinden, da deformierte Rohre sich nicht mehr so verlegen lassen, daß ein dichter Rohrstrang entsteht. Die Rohmaterialien müssen möglichst frei von Schwefelkies und Gips sein; ersterer veranlaßt ausgeflossene Punkte und Löcher auf der Oberfläche des Scherbens, welche bis zu einer gewissen Tiefe gehen können; der Gips dagegen bewirkt infolge Gasentwicklung Aufblähungen des Scherbens. Auch die Umwandlung des bei reduzierendem Brennen im Scherben abgelagerten Graphits in Kohlenoxyd kann bei hinlänglicher Erweichung des Scherbens infolge der damit verbundenen erheblichen Volumenvermehrung ein Aufblähen zur Folge haben. Die Aufbereitung geschieht auf nassem oder trockenem Wege; letzterer ist vorzuziehen, da gepulverte, trockene Tone sich leichter mischen lassen und die Struktur des Tones weitergehend zerstört wird. Die trocken gemischten Materialien werden in dem Tonsumpf eingeweicht, durch den Tonschneider gegeben und alsdann verformt. Die Formgebung der Röhren erfolgt auf stehenden Strangpressen, aus welchen das Tonrohr um einen Kern herum in senkrechter Richtung austritt. Beim Beginn des Pressens wird unter die Mitte des Mundstückes ein Kern vom Durchmesser der lichten Weite der Muffe gebracht, so daß das austretende Rohr sich um diesen Kern legt und sich zu der Muffe erweitert

Nachdem das Rohr die nötige Länge erreicht hat, wird das Rohr am Mundstück mit einem Draht abgeschnitten. Bogen und Kniestücke werden mit der gleichen Presse hergestellt, wobei man dem austretenden Tonstrang die gewünschte Biegung gibt; Abzweigstücke werden durch Einpassen eines Rohres von erforderlicher Stärke durch Handarbeit angesetzt. Einzelheiten hinsichtlich der Formgebung s. SCHUEN, Herstellung der Steinzeugröhren. Tonind. Verlag, Berlin 1928. Die Rohre werden in lederhartem Zustande nachgeputzt, getrocknet und aufrechtstehend gebrannt. Als Glasur verwendet man meistens einen eisenschüssigen Lehm, dessen *Schmelzp.* ev. durch Zusatz von Schlämmkreide etwas erniedrigt werden kann. Um die Glasur dunkel zu färben, versetzt man sie mit Braunstein. Für eine Gebrandtemperatur von SK 3 oder 4 kann man eine Glasur von der Zusammensetzung des SK 1 entsprechend der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 0{,}3\ Al_2O_3 \\ 0{,}2\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} 4\ SiO_2$$

verwenden; sie besteht aus: 167 *Gew.-Tl.* Feldspat, 70 *Gew.-Tl.* kohlensaurem Calcium, 132 *Gew.-Tl.* Quarzsand, 32 *Gew.-Tl.* Eisenoxyd.

An Stelle der Lehmglasur wird vielfach die Salzglasur verwendet, welche durch Verflüchtigung von Kochsalz gegen Schluß des Brandes entsteht, wobei die Tonerdesilicate des Scherbens unter Aufnahme von Natriumoxyd sich zu einem Aluminiumnatriumsilicat verbinden, während die Chlorwasserstoffdämpfe entweichen. Zur Herstellung der Salzglasur ist immer ein gewisser Kieselsäuregehalt des Scherbens erforderlich. Da es schwierig ist, das Salzen so vorzunehmen, daß die Innenwandungen der Rohre vollständig von den Dämpfen bestrichen werden, so begießt man das Innere des Rohres zunächst mit Lehmglasur und läßt später zum Schluß des Brandes die Salzdämpfe auf das Rohr einwirken. Das Brennen der Steinzeugrohre geschieht stehend in Einzel- und Verbundöfen von mäßig hohem Brennraum mit überschlagender Flamme bei SK 5–8 oder in Kammeröfen.

Da die Steinzeugrohre wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen von diesen nicht angegriffen werden, eignen sie sich besser als eiserne Rohre zur Fortführung der häufig aus sauren und faulenden Flüssigkeiten bestehenden Abwässer der Großstädte und der chemischen Fabriken. Zur Abdichtung der Rohre untereinander wird das Rohrende mit Werg umwickelt und der Zwischenraum zwischen Rohr und Muffe mit Asphalt oder Pech gedichtet. Die Abmessungen der in verschiedenen Weiten hergestellten Rohre sind durch DIN 1203–1206 genormt.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Rohre werden sie geprüft auf: 1. Widerstandsfähigkeit gegen äußeren Druck, 2. Widerstandsfähigkeit gegen inneren Druck, 3. Wasseraufnahmefähigkeit des Scherbens, 4. Gleichmäßigkeit der Scherbenmasse, 5. Widerstandsfähigkeit des Scherbens gegen Säuren.

Die Widerstandsfähigkeit gegen äußeren Druck wird ermittelt mittels einer zur Prüfung von Betonröhren konstruierten Presse, bei welcher auf das festgelagerte Rohr in seiner Längsrichtung ein Formeisen mit einer Schneide von 5 *mm* Breite aufgelegt und sodann mittels einer hydraulischen Presse gegen das Rohr gedrückt wird, bis es durch die Belastung bricht. Rohre von 300–400 *mm* lichter Weite vertragen, in dieser Weise geprüft, eine Belastung von 2000–3000 *kg*. Die Widerstandsfähigkeit gegen inneren Druck wird ermittelt, indem in das beiderseits geschlossene Rohr durch eine Pumpe Wasser gedrückt und die Druckwirkung so lange fortgesetzt wird, bis das Rohr undicht bzw. gesprengt wird.

Die Wasseraufnahmefähigkeit des Scherbens wird in der gleichen Weise geprüft wie bei Ziegeln (vgl. DIN 105), nachdem das Probestück vorher von der Glasur befreit ist. Auch bei guten Steinzeugrohren wird noch eine Wasseraufnahme von 2–3 *Gew.-%* ermittelt; es kommen aber auch 6–7% vor. Die Gleichmäßigkeit des Scherbens wird durch Prüfung der Bruchfläche festgestellt; sie soll gleichmäßig sein und weder Luftrisse noch Struktur zeigen. Die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wird in der gleichen Weise ermittelt, wie dies bei den säurefesten Ziegeln angegeben ist (vgl. S. 85). Die Abschleifbarkeit wird durch das Sandstrahlgebläse ermittelt.

b) Baumaterialien aus vorwiegend weiß brennenden Rohstoffen.

Säurefeste Steine. Klinker, welche bei chemischen Prozessen dem Angriff von sauren Gasen und Flüssigkeiten bzw. von alkalischen Laugen widerstehen müssen, bezeichnet man als säurefeste Steine. Um diesen Anforderungen auf die Dauer entsprechen zu können, müssen die Steine völlig dicht gebrannt sein und eine Zusammensetzung aufweisen, die sie befähigt, keine auslaugbaren Stoffe abzugeben. Am widerstandsfähigsten haben sich scharf gebrannte Porzellanmassen mit einem Gehalt von 25–50 Tl. Tonsubstanz, 45–30 Tl. Quarz, 30–20 Tl. Feldspat gezeigt, die umso bessere Ergebnisse liefern, je mehr die schmelzenden Flußmittel die in den Massen enthaltenen Tonsubstanz- und Quarzteilchen aufgeschlossen haben.

Die Herstellung der Steine ist nicht auf weiß brennende Tone beschränkt; ein geringer Eisengehalt ist zulässig. Damit in den Glovertürmen die sauren Flüssigkeiten von der Oberfläche schneller ablaufen können, versieht man die Steine auch wohl mit einer Feldspatglasur. Das Brennen erfolgt zwischen SK 5–12.

Die Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Säuren erfolgt im CHEMISCHEN LABORATORIUM FÜR TONINDUSTRIE VON PROF. DR. H. SEGER & E. CRAMER, indem man den Stein zerkleinert zu Körnern, die durch ein Sieb von 60 Maschen auf das *cm*² hindurchfallen, auf einem 120-Maschen-Siebe aber liegen bleiben. 100 *g* der durch Waschen von Staub befreiten getrockneten Körner werden in einer Platinschale mit einer Säuremischung, bestehend aus 25 *Gew.-Tl. konz.* Schwefelsäure, 10 *Gew.-Tl.* Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) und 65 *Gew.-Tl.* Wasser bis zum Kochen erhitzt und digeriert, bis die Schwefelsäure stark raucht. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schale mit Wasser aufgenommen, dem man 10% Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,4) zugesetzt hat, und nochmals bis zum Kochen erhitzt. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust gibt Vergleichswerte; bewährte Steine haben bei diesem Verfahren einen Verlust von 1–3% aufzuweisen.

Bei der Verwendung in Reaktionstürmen (Bd. **VIII**, 650) werden die Steine entweder lose aufeinandergelegt oder mit Asphalt verbunden.

2. *Geschirr aus Steinzeug.*

a) Aus vorwiegend nicht weiß brennenden Rohstoffen.

Geräte für die chemische Industrie und den Wirtschaftsgebrauch. Da das Steinzeug vermöge seiner Undurchlässigkeit gegen die Einflüsse von Säuren und Alkalien in hohem Maße widerstandsfähig ist und die Festigkeit des Scherbens es befähigt, hohe Druckspannungen auszuhalten, so dient es in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Gegenständen und Apparaten für die chemische Industrie, wie z. B. für Kühlschlangen, für Säurekondensationsgefäße (Tourills, s. Bd. **IX**, 65), für Druckbirnen oder Montejus (s. Bd. **IV**, 1), für Chlorentwickler, für Gefäße für Akkumulatoren, für Hähne, Pumpen, Ausgußbecken, Nutschenfilter und Kammerfilter, für Ventilatoren und zur Herstellung von Wannen und Bädern für elektrotechnische und photographische Zwecke. Die Flügelräder der Exhaustoren (Bd. **IV**, 707) für Säuregase (SCHUEN, Steinzeugröhren. Tonindustrie-Verlag 1928, 93) baut man mit einem Durchmesser von 200–800 *mm* für Umdrehungen bis zu 1800 in der Minute, solche für flüssige Säuren von 200–300 *mm* Durchmesser für Kreiselpumpen bis zu 3000 in der Minute. Um die Stöße bei spezifisch schweren Säuren aufzunehmen, werden Luftakkumulatoren eingeschaltet; das Anlaufenlassen ist allmählich zu steigern. Standgefäße werden bis zu 9000 *l* Inhalt angefertigt. Auch für die Nahrungsmittelindustrie und für die Vieh- und Hauswirtschaft werden Gefäße verlangt, die sich leicht rein halten lassen und deren Scherben keine Flüssigkeiten aufsaugt. Man stellt daher sowohl Tröge für Schlachthäuser wie für Viehfütterung, Gefäße zum Einpökeln, zur Sauerkrautbereitung, ferner Schutzhüllen für unterirdische Kabelleitungen, Ausgußbecken, Badewannen, Klosetttrichter u. dgl. aus Steinzeug her.

Als Masse wird die gleiche benutzt wie zur Herstellung der Steinzeugrohre. Insbesondere wird aber außer der völligen Sinterung Widerstand gegen Temperaturschwankungen verlangt. Man verarbeitet daher wenig schwindende Massen, denen als Magerungsmittel außer gemahlenem Scherbenbruch z. B. natürlicher oder Kunstkorund (*D. R. P.* 158 336, 160 780) zugesetzt werden. Als Flußmittel dienen, da es

auf die Farbe der Geschirre nicht ankommt, statt reinen Feldspats feldspatreiche Mineralien, wie Trachyt, Pechstein, Phonolith u. a. Über die Auswahl der Zusatzstoffe (MgO, BaO, ZrO_2, P_2O_5, Cr_2O_3, SiC, BeO) und die den Massen dadurch verliehenen besonderen Eigenschaften, z. B. auch bezüglich elektrischer Leit- und Widerstandsfähigkeit, s. SINGER, Das Steinzeug, 1929, 68, 140. Auch die Brenndauer und Brennhöhe, die Zeitdauer der Höchsttemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen nach SINGER die Eigenschaften des Steinzeugs (O. KRAUSE, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1929**, 94).

Die Aufbereitung der Masse ist die gleiche wie bei den Tonröhren. Die Formgebung geschieht auf der Drehscheibe. Größere Stücke werden aus mehreren Teilen zusammengesetzt. Kastenartige Behälter mit geraden Wänden setzt man aus sorgsam ausgewalzten und geschlagenen Platten zusammen; Viehtröge werden durch Stempelpressen oder durch Gießen nach dem WEBERschen Verfahren (*D. R. P.* 159 193) hergestellt. Als Glasur verwendet man Erdglasuren oder die Salzglasur. Häufig wird auch die Farbe der Grundmasse, z. B. bei Badewannen, durch einen Beguß verdeckt, welcher unter der Glasur angebracht wird und aus einer weiß brennenden, sinternden, porzellanartigen Masse besteht, die beim Trocknen und Brennen genau der Schwindung des Steinzeugscherbens entsprechen muß. Zum Brennen dienen die gleichen Öfen wie bei den Tonröhren.

Mit besonderem Erfolg hat sich die Steinzeugindustrie in neuerer Zeit der Herstellung von Isolatoren und elektrischen Widerstandskörpern zugewendet, so daß es neben dem Hartporzellan erheblich in Betracht kommt. In welchem Umfange Fortschritte in der Herstellung des Steinzeugs durch wissenschaftliche Forschung erzielt sind, teilt SINGER mit in „Zehn Jahre deutsche Keramik", Verlag *Keram. Rdsch.* 1929, 65, indem er folgende Prüfungsergebnisse von 1905 – 1929 gegenüberstellt.

	1905	1921	1929
Druckfestigkeit *kg/cm²*	1500	5816	8210
Zugfestigkeit *kg/cm²*	50	116	528
Biegefestigkeit *kg/cm²*	–	416	980
Elastizitätsmodul *kg/cm²*	–	4175	4175
Torsionfestigkeit	–	251	323
Kugeldruckprobe	–	1044	1253
Schlagbiegefestigkeit	–	1,9	4,7
Sandstrahlabnutzbarkeit	–	3,0	1,8
Trommelprobe	–	3,6	2,6
Porosität	–	0,5	0
Ausdehnungskoeffizient	–	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit $kcal \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot {}^0C^{-1}$	–	1,35	3,95

In welchem Ausmaß das Steinzeug für die Herstellung von Isolatoren geeignet ist, geht daraus hervor, daß aus der sog. *D.-T.-S.*-Sillimanitmasse Isolatoren aus einem Stück frei von jeder Garnier- und Kittstelle hergestellt werden bis zu einer Gesamthöhe von 2050 *mm* für Durchführungen von 110 000 Volt (SINGER, Die Keramik u. s. w. 1923, 990).

Für Stütz- und Hängeisolatoren hat der V. D. E. Normen geschaffen (*Elektrotechn. Ztschr.* **1922**, 27).

Die Erkenntnis, daß steigender Magnesiagehalt die elektrische Leitfähigkeit vermindert und die elektrische Widerstandsfähigkeit erhöht, war der Ausgangspunkt für die Herstellung besonderer Magnesiamassen für elektrotechnische Zwecke, die den Übergang zum Steatit darstellen. Hierher gehört der Melalith (*Keram. Rdsch.* **1926**, 776; SINGER, Die Keramik u. s. w. 1923, 406 und 915) als eine Steinzeugmasse mit hohem Specksteingehalt, die eine hochwertige Zwischenstufe zwischen Steatit und Porzellan darstellt.

Zur Herstellung des Steatits dient der eigentliche Speckstein (s. Bd. VII, 435) oder der dichte Talk aus Göpfersgrün.

Er ist nach WEINSCHENK wie folgt zusammengesetzt: 31,62% MgO, 1,31% Fe_2O_3, 62,87% SiO_2, 3,93% H_2O. Die Verarbeitung des in Göpfersgrün bergmännisch gewonnenen Specksteins geschieht entweder durch Drechslerarbeit, wobei die größten Stücke, in Platten zerschnitten, durch Drehen, Fräsen, Bohren und Schneiden zu Brennerköpfen verarbeitet und bei etwa 900° gebrannt und durch diesen Brand gehärtet werden, oder durch Verarbeitung der bei der Drechslerarbeit abfallenden Massen nach keramischen Arbeitsmethoden. Als solche kommen in Betracht 1. das Trockenverfahren, wobei alle zur Mischung gelangenden Versatzstoffe entweder für sich oder gemeinsam trocken gemahlen und dann nach inniger Mischung gestanzt werden, bzw. 2. das Naßmahlverfahren; hierbei werden die Versatzstoffe naß gemahlen; die abgepreßte Masse wird getrocknet, gepulvert und gestanzt, und 3. das Halbnaß-Aufbereitungsverfahren, bei welchem ein Teil der Rohstoffe trocken und ein Teil naß aufbereitet wird, um nach der Vereinigung, Trocknung und Pulverisierung gleichfalls trocken gestanzt zu werden. Das Pressen erfolgt in Stahlmatrizen ohne Zusatz von Wasser, Öl oder Petroleum;

seltener findet noch ein Zusatz von 15% gelatinösem gefälltem Magnesiumsilicat statt; die gestanzten Steatitartikel werden verputzt und sodann dem Scharffeuer in periodischen Rundöfen, Tunnelöfen oder dem MENDHEIMschen Gaskammerofen bei SK 14–16 ausgesetzt. Das Glasieren erfolgt entweder wie beim Steingut, indem auf den scharf gebrannten Steatit eine niedriger schmelzende Bleiglasur in FÜRBRINGER-Muffeln bei 900–1100° aufgebrannt wird, oder wie beim Porzellan, indem die rohen Stücke mit bleifreier Glasur überzogen und in hoher Temperatur glattgebrannt werden. Als Glasuren sind neben farblosen auch schwarze bzw. weiße und opake Fritten anwendbar. Die Steatitwaren zeichnen sich vor den reinen keramischen Erzeugnissen dadurch aus, daß sie beim Brennen fast keine Schwindung aufzuweisen haben, was auf den geringen Gehalt von 3,74–4,75% chemisch gebundenem Wasser zurückzuführen ist Aus diesen Gründen schwinden die aus Naturspeckstein gedrehten und gedrechselten Artikel im Brande nur um 1%, und die nach diesem Verfahren erzeugten Waren besitzen eine außerordentlich hohe Genauigkeit, so daß sie für die Zündkerzen für Motoren und Isolierkörper ein unschätzbares Material sind. Da der Steatit Beanspruchungen von über 200 000 *V* gewachsen ist, wird diese Industrie, die bisher nur für Versuchszwecke Hochspannungsisolatoren erzeugte, noch vor gewaltige Aufgaben gestellt werden. Die Steatiterzeugnisse sind sehr widerstandsfähig gegen Alkalien und besitzen eine große Zähigkeit, so daß sich darin Nieten verhämmern lassen. Vgl. F. SINGER, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 270; F. SINGER, Die Keramik u. s. w. 1923, 917; F. FROEHLICH, Specksteinhaltige Massen für Geräte der chemischen Industrie. Chemische Fabrik **1928**, 531. O. KRAUSE, Über keramische Magnesiumsilicate, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **10**, 94 [1929]; KOCH in SINGER, Die Keramik u. s. w. 1923, 917).

b) Steinzeuggeschirr aus vorwiegend hellfarbig brennenden Rohstoffen.

Steinzeuggeschirre mit hellfarbigem Scherben sind schon seit alters bekannt. So gehören die altchinesischen Erzeugnisse, wie die Schalen und Vasen mit grüner Seladon- oder Crackglasur, welche man fälschlich als Porzellan bezeichnet, zum Steinzeug.

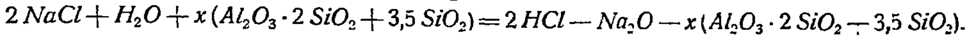
In Europa ist schon im Mittelalter Steinzeug als sog. Rheinisches Geschirr in Siegburg (bei Bonn), Raeren (bei Aachen), Frechen (bei Köln) und in Creussen (bei Bayreuth) hergestellt und über Flandern nach Frankreich oder über Holland als Flandrisches (grès de Flandre) oder Kölnisches Steinzeug nach England ausgeführt worden. In Frankreich nennt man das Steinzeug grès cérame oder grès, in England stone ware oder stone. Der dichte, wasserundurchlässige, nicht durchscheinende Scherben besitzt einen meist glänzenden, muschligen Bruch; er ist steinhart, und diese Härte in Verbindung mit der steinartigen Farbe hat dem Erzeugnis wohl den Namen Steinzeug eingetragen. Der Scherben wird durch den Stahl nicht geritzt; er ist klingend und meistens mit einer Glasur (Salz- oder Erdglasur) überzogen. Seinem Charakter nach steht das Steinzeug in der Mitte zwischen Hartsteingut und Porzellan, unterscheidet sich von ersterem durch die Sinterung und von letzterem dadurch, daß es nicht durchscheinend ist und im allgemeinen nicht die weiße Farbe des Porzellans besitzt. Unter Anwendung der Salzglasur, deren Priorität nach KALFF wohl Aachen beanspruchen dürfte (*Tonind.-Ztg.* **1899**, 1300), wurde Steinzeug im Rheinland schon im 12. Jahrhundert hergestellt, während dies in England schwerlich vor dem 17. Jahrhundert geschah. Ältere dort gefundene Stücke tragen das Gepräge deutschen Ursprungs.

Steinzeuggeschirre fertigt man im allgemeinen in viererlei Arten an: 1. Geschirr für den Gebrauch im Haushalt; 2. ein besseres Steinzeug für Zier- und Prunkstücke nach Vorbildern des Mittelalters oder der Renaissance; 3. das sog. moderne Steinzeug, gleichfalls als Zierware oder für Bauteile, und 4. das sog. Feinsteinzeug, welch letzteres häufig einen weißen Scherben aufweist.

Die Masse für das Haushaltungssteinzeug, welches als Küchengeschirr für Schüsseln, Milchnäpfe, Einmachetöpfe, als Wasser- und Bierkrüge bzw. als Mineralwasserkrüge benutzt wird, wird meist auf einfachste Weise aus dem reinen Steinzeugton hergestellt, ohne daß ihm Flußmittel oder Magerungsmittel zugesetzt werden; nur zu fetter Ton erhält Zuschläge dieser Art.

Die Aufbereitung der Masse geschieht auf dem Tonschneider, die Formgebung auf der Drehscheibe meist freihändig. Mineralwasserkrüge werden seit etwa 1880 auf der sog. Krugpresse, deren Erfinder KNÖDGEN aus Baumbach war (*Tonind.-Ztg.* **1883**, 47), hergestellt, wobei der Boden mitangepreßt und nur der Hals auf der Drehscheibe von Hand geformt und der Henkel angesetzt wird. Die Tagesleistung einer Presse beträgt bis zu 15 000 Stück. Einfache Ornamente werden im Krug- und Kannenbäckerlande (Westerwald bei Koblenz), ebenso z. B. auch in Höganäs in Schweden (*Tonind.-Ztg.* **1888**, 470), durch Einritzen mit dem Modellierholz hergestellt. Vertieft liegende Verzierungen werden durch Stempelung, erhabene durch Aufschlickern besonders geformter Plättchen hergestellt. Die getrockneten Geschirre werden in freiem Feuer nur einmalig gebrannt und nach Eintreten der Sinterung mit Salzglasur versehen. Zur Bildung von Salzglasur ist eine Temperatur erforderlich, die mindestens dem *Schmelzp.* von SK 5 entspricht und voraussetzt, daß der Scherben schon einigermaßen dicht gebrannt ist. Auch muß das Verhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde in dem Scherben innerhalb gewisser Grenzen liegen, worauf zuerst BARRINGER (*Sprechsaal* **1904**, 1378) hingewiesen hat, welcher hierfür auf 1 *Mol.* Al_2O_3 4,6–12,5 *Mol.* SiO_2 erforderlich hält. MÄCKLER (*Tonind.-Ztg.* **1905**, 251, 440) hat nachgewiesen, daß der Kieselsäuregehalt bis zu 3,3 *Mol.* sinken

kann. Das Tonerde-Kieselsäure-Verhältnis beträgt in den zur Herstellung von Steinzeug am meisten verwendeten Tonen durchschnittlich 1 : 5,5. Nach MÄCKLER schwankt die Zusammensetzung der Salzglasur zwischen: $1\,Na_2O \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 2{,}8\,SiO_2$ und $1\,Na_2O \cdot 1\,Al_2O_3 \cdot 5{,}5\,SiO_2$. Nimmt man demnach an, daß das bei der Umsetzung des Kochsalzes mit den in den Feuergasen enthaltenen Wasserdämpfen sich bildende Natriumoxyd sich mit den in der Steinzeugmasse enthaltenen Tonerdesilicaten vereint, die nach obigem bestehen mögen aus: $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2$, so wird der Verlauf des Prozesses nach folgender Gleichung vor sich gehen können:



$$2\,NaCl + H_2O + x\,(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2) = 2\,HCl + Na_2O + x\,(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 3{,}5\,SiO_2).$$

(s. auch W. FISCHER, Die Salzglasur, Dissertation, Breslau 1927).

Bei der für die Bildung der Salzglasur erforderlichen chemischen Umsetzung werden erhebliche Wärmemengen gebunden; die Temperatur des Ofens sinkt daher nach dem Einbringen des Salzes; man kann dem entgegenwirken durch gleichzeitiges Einführen von leicht entzündbaren Stoffen, wie Heizöl, Harz u. dgl.; auch wirft man, um den Gehalt der Feuerluft an Wasserdämpfen zu erhöhen, angefeuchtete Holzspäne, Baumrinde oder Reisig in die Feuerungen. Je nach der Beschaffenheit der Flamme und dem Gehalt der Tonmasse an Eisenverbindungen erhält man verschiedene Färbungen der Glasur und des Scherbens. Bei oxydierender Flamme sintern die Westerwälder Steinzeugtone, da sie eisenarm sind, mit gelber, bei reduzierender Flamme mit grauer Farbe (perlgrau). Da die Salzglasur nur als sehr dünne Schicht die Oberfläche des Scherbens bedeckt, so übt die oxydierende Wirkung der Rotglut während der Abkühlung auch auf den Scherben ein, und er färbt sich leicht bräunlich; umgekehrt kann ein in oxydierender Flamme gelb gefärbter Scherben unter dem Einfluß reduzierender Gase sich oberflächlich grau färben. Ein Gehalt von 1–2% Eisenoxyd in dem Scherben reicht aus, um die erwähnten Färbungen hervorzurufen. An Salz verwendet man je m^3 Brennraum etwa 0,5–3 *kg*. Kühlt sich während des Salzens die Temperatur des Einsatzes zu stark ab, so schlägt sich aus der mit Salzdämpfen erfüllten Feuerluft Salz auf den Geschirren nieder und schmilzt auf der Oberfläche der Geschirre fest, ohne eine Zersetzung zu erfahren; derartige Geschirre werden an feuchter Luft blind und zeigen weiße Ausblühungen; diese lassen sich abreiben, und es tritt dann die Salzglasur wieder in Erscheinung. Die Bemalung der Geschirre geschieht auf dem rohen, trockenen Scherben, u. zw. ausschließlich in Blau (durch Smalte oder Kobaltoxyd), in Violett (durch Braunstein) oder in Grün (durch Chromoxyd).

Zur Herstellung besserer Erzeugnisse (Zier- und Schmuckgegenstände) ist eine sorgfältigere Aufbereitung der aus vorwiegend geschlämmtem Ton, zuweilen unter Zusatz von etwas Kaolin, hergestellten oder mit den erforderlichen Fluß- oder Magerungsmitteln versetzten Masse nötig. Die Formgebung erfolgt auf der Drehscheibe in Gipsformen. Die Glasur ist meist eine Feldspatglasur, seltener eine Bleiglasur; Näheres s. BERDEL, Chem. Praktikum 1929, 93.

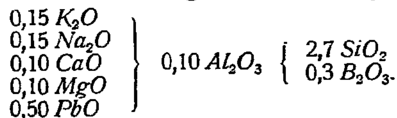
Die Feldspatglasuren sind in der Regel annähernd wie SK 4 zusammengesetzt (PUKALL, Keramisches Rechnen 1912, 67).

Als leichtflüssige Glasuren verwendet man bleihaltige Steingutglasuren oder solche, wie sie für Töpfergeschirr (s. S. 94 ff.) in Gebrauch sind. Höherwertige bemalte Geschirre mit reicherer Unterglasurmalerei und mit farbigen Glasuren werden zunächst bei niederem Feuer verglüht und dann nach dem Bemalen und Glasieren meist in Öfen mit überschlagender Flamme eingekapselt glatt gebrannt. Auch werden häufig weiße oder farbige Begüsse benutzt.

In technischer Beziehung unterscheidet sich das neuzeitige Luxussteinzeug vom Feinsteinzeug nur durch einen zuweilen etwas gröberen Scherben.

Das Feinsteinzeug ist auch bei dünnwandigem Scherben ebensowenig durchscheinend wie die übrigen Steinzeugarten, unterscheidet sich dadurch also vom Porzellan; sein Scherben ist vorwiegend silbergrau oder hellblaugrau, zuweilen aber auch gelblich oder rötlich. Auch das erste von BÖTTGER hergestellte rote Porzellan ist nichts anderes als ein Feinsteinzeug; nach PUKALL könnte man das Feinsteinzeug auch als farbiges Porzellan (PUKALL, Bunzlauer Feinsteinzeug, *Sprechsaal* **1910**, 18) bezeichnen. Das Brennen des Feinsteinzeugs erfolgt bei etwa SK 9; die Schwindung der ganz besonders fein aufbereiteten Masse beträgt etwa 11%. Die Glasur des Feinsteinzeugs ist entweder eine Salzglasur oder entspricht etwa der Formel: $(R_2O \cdot RO) \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$.

Zur Herstellung von farbigen Glasuren wird die farblose Glasur zur Erzeugung von: Blau mit 5% Kobaltoxyd, Grün mit 5% Chromoxydhydrat oder auch Chromeisenstein, Braun mit 8% Eisenoxyd, Graubraun mit eigenartigem metallischen Aussehen mit 5% Nickelcarbonat, Blauschwarz mit 5% Uranoxyd versetzt. Lebhafter werden die farbigen Glasuren, wenn man obige Glasur im Verhältnis von 5 : 1 mit einer bleihaltigen Fritte von folgender Zusammensetzung mischt:



$$\left.\begin{array}{l} 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}15\,Na_2O \\ 0{,}10\,CaO \\ 0{,}10\,MgO \\ 0{,}50\,PbO \end{array}\right\}\ 0{,}10\,Al_2O_3\ \left\{\begin{array}{l} 2{,}7\,SiO_2 \\ 0{,}3\,B_2O_3. \end{array}\right.$$

Diese Glasuren des Feinsteinzeugs werden meist auf verglühtem Scherben aufgetragen.

Die Dekoration des Bunzlauer Steinzeugs hat PUKALL nach dem Vorbilde des SEGER-Porzellans erweitert (vgl. SEGER-Porzellan S. 124).

Für halbmatte Glasuren wird der Glasurversatz in folgender Weise abgeändert: Die farblose Glasur besteht aus 30 *Gew.-Tl.* Pegmatit, 40 *Gew.-Tl.* Kaolin, 28,5 *Gew.-Tl.* Sand, 20 *Gew.-Tl.* Kreide.

Ihre Zusammensetzung entspricht der chemischen Formel: $\left.\begin{matrix} 0{,}06\,K_2O \\ 0{,}08\,Na_2O \\ 0{,}86\,CaO \end{matrix}\right\}$ $0{,}83\,Al_2O_3$, $4{,}72\,SiO_2$.

Die halbmatten farbigen Glasuren werden wiederum durch Zumischen von Metalloxyden hergestellt und haben folgende Zusammensetzung:

	Elfenbein-gelb	Gelb	Rötlich-gelb	Gelb-fleckiges Violett	Gelbbraun, krystallinisch	Hellgelb-braun, krystallinisch	Dunkel-grün, krystallinisch	Graublau-grün
Pegmatit	35,7	53,0	53,0	33,6	33,6	53,0	30,85	53,0
Kaolin	13,7	14,0	14,0	12,9	12,9	14,0	25,35	14,1
Quarz	43,6	14,1	14,1	47,0	47,0	14,1	36,00	14,1
Kreide	15,9	25,5	25,5	15,0	15,0	25,5	28,00	25,5
Rutil	9,6	9,6	9,6	6,0	9,0	22,0	18,09	12,0
Rotes Eisenoxyd . . .	–	2,4	4,8	6,0	9,6	17,5	–	–
Kobaltoxyd	–	–	–	–	–	–	12,00	1,2

Die halbmatten Glasuren werden sämtlich in reduzierendem Feuer aufgebrannt.

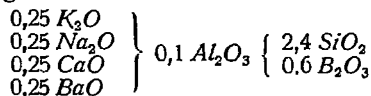
Krystallisierte Glasuren werden erhalten, indem bei oxydierendem Feuer folgende beiden Mischungen hergestellt werden:

1. Pottasche 138 Tl., Zinkoxyd 162 Tl., Quarzsand 360 Tl.
2. „ 69 „ „ 202,5 „ „ 350 „

Die besten Krystalle werden erzielt durch Mischen von 85 *Gew.-Tl.* Fritte I und 15 *Gew.-Tl.* Fritte II.

Die Krystallglasur wird wegen des in ihr enthaltenen Zinkoxyds in oxydierendem Feuer bei SK 7 gebrannt, dann langsam abgekühlt, damit sich besonders schöne und große Krystalle entwickeln. Wird der Versatz Nr. 1 mit 82 Tl. Rutil gefrittet (Fritte 3), so erhält man eine gelbe Krystallglasur, wenn man 15 Tl. der Fritte Nr. 2 mit 85 Tl. der Fritte Nr. 3 mischt. Wird in der Fritte Nr. 3 der Rutil durch reine Titansäure ersetzt, so erhält man eine farblose Krystallglasur. Um die Ausbildung des Feinsteinzeugs in Deutschland hat sich besonders PUKALL verdient gemacht (*Sprechsaal* **1910**, 1ff.).

Besonders reizvoll gestaltet sich die Verwendung der Laufglasuren, Krystallglasuren, Mattglasuren, Aventurin- und Lüsterglasuren (s. BERDEL, Chem. Praktikum 1929). Aventuringlasuren mit krystallinischen Ausscheidungen von Eisenoxydkrystallen erhält man unter Benutzung der SEGERschen Barytglasur von der Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}25\,K_2O \\ 0{,}25\,Na_2O \\ 0{,}25\,CaO \\ 0{,}25\,BaO \end{matrix}\right\} 0{,}1\,Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}4\,SiO_2 \\ 0{,}6\,B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

wenn diese mit 30% Eisenoxydhydrat versetzt wird. Beim Aufbrennen bis SK 4 erscheint die Glasur durchsichtig hellbraun, mit zahlreichen goldig schimmernden Kryställchen durchsetzt. Bei höheren Temperaturen, entsprechend SK 7–9, nimmt die Glasur eine dunkellederbraune Farbe an und wird undurchsichtig. Wird die bei SK 7 in der Scharffeuermuffel aufgeschmolzene Glasur mit einer dünnen Schicht einer etwa 2,5–5% Kupferoxyd enthaltenden Bleiglasur überzogen, so erhält man bei Erhitzung auf Silberschmelzhitze ebenfalls wieder feinste Ausscheidungen von Eisenoxydkrystallen, die aber bei Überfeuerung wieder zerstört werden.

Zum Feinsteinzeug gehört auch das englische Wedgwoodgeschirr, welches entweder gänzlich ohne Glasur hergestellt oder nur auf der Innenfläche mit Glasur versehen wird. Die weiße, aus Steinzeugton, Kaolin, Feuerstein, Cornish stone u. s. w. hergestellte Grundmasse ist ganz oder teilweise mit farbiger Masse überzogen, und der farbige Fond ist mit figürlichen Darstellungen aus weißer Masse geziert; der farbige Überzug wird durch Zusatz von Metalloxyden zu der farblosen Masse hergestellt. Je nach den Farben der Masse unterscheidet man Jaspis-, Basalt-, Aegyptian- (schwarze Masse) oder Bamboo- (stroh- oder rohrfarbige) Masse. Dem Wedgwoodgeschirr verwandt ist der sog. Chromolith.

Aus Steinzeugmasse werden auch die sog. Feinterrakotten zur Ausschmückung von Gärten und Wohnräumen angefertigt. Zur Herstellung dient vorwiegend gelb oder rot brennender Ton, dem ev. noch Farbstoffe zugesetzt werden; die Farbe dieser Terrakotten geht vom pompejanischen Rot durch alle rotbraunen und braunen Töne bis zum Schwarz, dem Aegyptian WEDGWOODS, das durch Dämpfen hergestellt wird. Vasen in antiker Form sind häufig mit feinen Goldstreifchen belegt oder in

Nachahmung der Gefäße des Altertums durch schwarze Zeichnungen mittels Schmelzfarben oder Lackfarben auf mattem Tongrunde oder durch Aussparungen der schwarz gefärbten Oberfläche des Gefäßes hergestellt (Sgraffitoverfahren). Besonders bekannt sind die Kopenhagener oder Bornholmer Terrakotten der dänischen Firma IPSEN-ENKE durch die Nachbildung THORWALDSENscher Werke oder antiker Vasen und Urnen.

B. Dichte Tonwaren mit durchscheinendem Scherben (Porzellan).

Während sich die Vorzüge der Klinker und des Steinzeugs als Hartware gegenüber dem weicheren Tongut in der Dichtigkeit des Scherbens erschöpfen, besitzt das Porzellan als edelstes Erzeugnis der Tonzeuggruppe und der keramischen Industrie überhaupt noch den besonderen Reiz der Durchscheinbarkeit des Scherbens. Der Scherben des Porzellans ist weiß wie der des Steinguts und dicht wie derjenige des Steinzeugs; aber weder das Steingut noch das Steinzeug vermögen das Licht durchscheinen zu lassen. Während das Glas vollkommen durchsichtig ist und jeder Körper in realer Nacktheit durch das Glas beobachtet werden kann, wird der zwischen die Lichtquelle und das Porzellan gehaltene Gegenstand nur in verschwommenen Schattenrissen durch den Scherben hindurch sichtbar; er erscheint gewissermaßen duftig verschleiert, eine reizvolle Beigabe, die dem Porzellan wie dem Marmor eigen ist. Infolgedessen besitzt die Porzellanplastik eine Ausdrucksfähigkeit, die allen anderen Tonwarenerzeugnissen weit voran steht, und es kommt ihm tatsächlich die Berechtigung zu, als edelstes Tonwarenerzeugnis gerühmt zu werden.

Wir unterscheiden 2 Klassen von Porzellan: das flußmittelärmere und tonerdereichere Hartporzellan, das eine höhere Brenntemperatur verlangt, um die erforderliche Dichte und die gewünschte Durchscheinbarkeit des Scherbens zu erlangen, und das flußmittelreichere Weichporzellan, das seine Durchscheinbarkeit und Dichtigkeit schon bei niederer Temperatur erhält und, der höchsten Temperatur des Hartporzellans ausgesetzt, zusammensinken und schmelzen würde. Die Bezeichnung „Weichporzellan" ist also nicht dahin zu deuten, daß der Scherben eine geringere Härte als derjenige des Hartporzellans hätte; im Gegenteil, es besitzen manche Weichporzellane sogar einen härteren, schwerer abschleifbaren Scherben als Hartporzellan.

Während das Hartporzellan neben einem mittleren Gehalt von 45–60% Tonsubstanz nur Quarz und Feldspat zu etwa gleichen Teilen enthält und nur ausnahmsweise ein geringerer Kalkgehalt zu berücksichtigen ist, hat das Weichporzellan eine sehr verschiedenartige Zusammensetzung, und sein Charakter wird durch den Gehalt und die Art der Flußmittel so stark beeinflußt, daß man die Weichporzellane nach der Art der Flußmittel bezeichnet als Frittenporzellan, als Knochenporzellan und als feldspatreiches Weichporzellan (Segerporzellan). Die beiden letzteren bezeichnen die Franzosen als pâte tendre naturelle, das Frittenporzellan dagegen wegen seines künstlichen Aufbaues als pâte tendre artificielle. Das Weichporzellan ist gegen schnellen Temperaturwechsel empfindlicher und gegen Stoß weniger widerstandsfähig als das derbere Hartporzellan. Außerdem besitzt das Hartporzellan in der Feldspatglasur den Vorzug einer harten, von Säuren nicht angreifbaren und durch das Messer nicht zerritzbaren Oberfläche, während dies beim Weichporzellan nicht immer der Fall ist. Knochenporzellan und Frittenporzellan werden mit einer bleihaltigen Glasur versehen, da sie als Luxusporzellan mit leuchtenden Unterglasurfarben geziert sind. Unglasiertes Porzellan (Biskuitporzellan) kommt nur bei Herstellung von Figuren, Lichtbildern (Lithophanien) oder für gewisse technische Erzeugnisse in Betracht.

1. Hartporzellan.

Das Hartporzellan, mitunter echtes oder Feldspatporzellan genannt (französisch porcelaine dure), wird hergestellt aus weiß brennendem geschlämmten Kaolin unter Zusatz von Feldspat und Quarz, sofern diese nicht in genügender Menge in dem geschlämmten Kaolin vorhanden sind. Der Gehalt der geschlämmten Kaoline an Quarz und Feldspat schwankt in weiten Grenzen; so ist z. B. der geschlämmte Sennewitzer Kaolin aus der Gegend von Halle fast feldspatfrei (SEGER, Ges. Schriften, S. 546), enthält aber annähernd 36% Quarz, dagegen weist der geschlämmte Kaolin von St. Yrieix bei Limoges bei einem Gehalt (SEGER, Ges. Schriften, S. 534) von 55,88% Tonsubstanz nur 5,95% Quarz, aber 38,17% Feldspat auf; er bedarf also zur

Herstellung von Hartporzellan nur eines Zusatzes von Quarz. Der Tonsubstanzgehalt des Hartporzellans übersteigt 40%.

Wird die erforderliche Plastizität der Masse nicht erreicht, so setzt man der Mischung, allerdings auf Kosten der Durchscheinbarkeit, eine geringe Menge plastischen Tones hinzu. Die sorgfältig aufbereitete Masse ist weniger plastisch als die des Steinguts und des Steinzeugs und daher in unverglühtem Zustande leicht zerbrechlich. Vor dem Glasieren wird das Hartporzellan daher verglüht, u. zw. bei einer Temperatur von SK 010, wodurch der Scherben die für das Glasieren nötige Festigkeit und Porosität erlangt. Der Glattbrand erfolgt bei SK 14—18. Da die Masse des Hartporzellans und die Glasur infolge ihrer Zusammensetzung eine nahe Verwandtschaft miteinander haben, so besitzen sie auch annähernd denselben Ausdehnungskoeffizienten (*Tonind.-Ztg.* 1902, 226; *Sprechsaal* 1917, 285), und es tritt ein Haarrissigwerden der Glasur weit seltener in Erscheinung als beim Steingut, dessen erdiger, poröser, stark tonerdehaltiger Scherben sich wesentlich unterscheidet von den leichtflüssigen blei- oder borsäurehaltigen Glasuren, welche seine Oberfläche bedecken.

Das aus Kaolin hergestellte Hartporzellan ist gegen schnellen Temperaturwechsel wenig empfindlich; die aus ihm gefertigten Gefäße vertragen das Kochen über freiem Feuer; es ist daher für Geräte der chemischen Industrie und des Laboratoriums unersetzlich. Dazu kommt, daß es als Nichtleiter des elektrischen Stromes für Isolierzwecke vorzüglich geeignet ist. Alle diese Eigenschaften, denen keine Nachteile gegenüberstehen, machen es gegenüber anderen Tonwaren außerordentlich wertvoll. Es wird daher nicht allein zur Herstellung von Haus- und Ziergeräten, sondern in ausgedehntem Maße für technische Apparate und Geräte, für Isolatoren, für Schaltwiderstände, für Mahlkörper und Walzen, für Mühlsteine, ferner als Baumaterial für Wand- und Fußbodenplatten verwendet und in Form von Ziegeln als Bürgersteigbelag.

1. Baumaterial. Als Baumaterial findet das Porzellan Verwendung zur Herstellung von Verblendern, Fußboden- und Wandplatten, Futtersteinen für Kugelmühlen u. dgl. m. Porzellanverblender werden wegen ihrer weißen Farbe gern benutzt in Lichtschächten oder engen Höfen. Porzellan ist zu künstlerischer Ausstattung von Bauwerken schon vor langer Zeit von den Chinesen zur Herstellung des Porzellanturmes von Nanking[1] benutzt. Heute tritt es aber selbst in Form von Weichporzellan hinter dem billigeren Steinzeug zurück. Indessen findet der Porzellanziegel wegen seiner Härte gern Verwendung als Fußbodenbelag, namentlich aber als Formstein in weitestgehendem Maße zur Auskleidung von Kugelmühlen zum Mahlen von Rohstoffen, Glasuren und Massen für die Feinkeramik, damit das Mahlgut nicht mit Eisenteilen in Berührung kommt und durch sie verunreinigt wird. Da es bei diesen dickwandigen Erzeugnissen von wesentlicher Bedeutung ist, daß sie eine möglichst geringe Schwindung aufweisen, damit sie sich beim Trocknen und Brennen nicht verziehen oder reißen, so setzt man der Porzellanmasse für derartige Erzeugnisse meistens eine größere Menge von gebrannten und gemahlenen Porzellanbiskuitscherben hinzu. Im übrigen ist die Fabrikation dieser Erzeugnisse dieselbe wie diejenige der Ziegel und Platten.

2. Geschirr. Da das Brennen des Hartporzellans, um die nötige Dichte zu erreichen, eine hohe Brenntemperatur erfordert, ist man zur Erzielung weißen Geschirrs in der Auswahl der Rohstoffe beschränkt. Als plastisches Material kommen daher nur rein weiß brennende Kaoline in Betracht, die frei von Schwefelkies sein müssen, da dieses schwarze Flecke in der Masse verursacht. Die Brennfarbe des Kaolins wird durch eine Brennprobe im Scharffeuer des Porzellanbrennofens festgestellt. Die Zusammensetzung der Masse erfolgt auf Grund des durch die rationelle Analyse ermittelten Gehalts an Tonsubstanz, Quarz und Feldspat, wobei auch der Gehalt an Glimmer zu berücksichtigen ist.

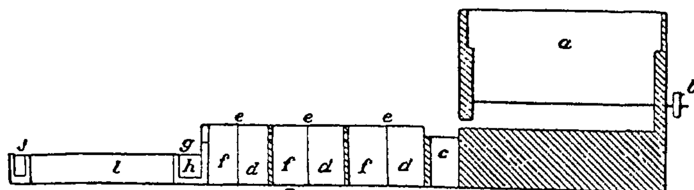


Abb. 40. Schlämmvorrichtung für Kaolin.

[1] Von neueren keramischen Bauausführungen seien erwähnt das Gartenhaus des Fabriksbesitzers KNOLL in Fischern bei Karlsbad und der von der Meißener Manufaktur ausgeführte Fliesenfries „Sächsischer Fürstenzug" am Marschallgebäude der Schloßbauten in Dresden.

Zur Herstellung der Porzellanmasse werden aus dem Kaolin die eisenhaltigen Teile ausgelesen, dann wird er sehr sorgfältig geschlämmt, indem er unter Zufluß von Wasser einer Trommel *a* (Abb. 40) zugeführt wird, in welcher die Schlagarme einer in Drehung versetzten Welle *b* den Kaolin im Wasser aufs feinste zerteilen. In dem Maße, wie in der Trommel durch dauernde Zuführung von Kaolin und Wasser die Flüssigkeitsmenge zunimmt, läuft die Tonmilch aus einer in gewisser Höhe in der Trommel angebrachten Öffnung ab, durchströmt ein über *c* angelegtes Kanalsystem und gelangt alsbald in eine Reihe gemauerter, quadratisch angelegter und mit Zementputz gedichteter Behälter, die durch in der Höhe verstellbare Scheidewände *e*, welche nicht ganz bis zum Boden hinunterreichen, geteilt sind. Die festen Trennwände der Behälter sind am oberen Ende mit Überlauföffnungen versehen, so daß die die Behälter durchlaufende Kaolinmilch die Kästen in ab- und aufsteigender Richtung durchströmt. Haben die Bottiche sich gefüllt, so tritt die Kaolinmilch bei *g* aus, gelangt in einen Raum *h* und von hier durch ein Mäanderkanalnetz nach *j* und weiter zu den Absetzbehältern. In den Bottichen sammelt sich der in der Kaolinmilch enthaltene Sand; hat er eine gewisse Höhe erreicht, so unterbricht man die Zuleitung, schaltet ein zweites gleichartiges System ein und schöpft den Sand aus. In manchen Schlämmereien schließt sich an *c* direkt das Mäanderkanalnetz an, in welchem sich bei hinreichender Länge der Sand völlig absetzen kann, und die Kaolinmilch gelangt, nachdem sie über einige Siebe von zunehmender Feinheit geführt ist, unmittelbar in die Absetzgefäße. Der ausgeschlämmte Sand wird, falls er nicht genügend klebend ist, mit etwas Ton versetzt und als „Streußel“ benutzt zum Bestreichen der Schamotteunterlagen, „Pumbse“, auf denen die Geschirre in die Kapseln gestellt werden, damit das Porzellan auf der Schamotteunterlage beim Brennen nicht festbackt. Nachdem sich der Kaolin in den Absetzbottichen zu Boden gesetzt hat, was man zweckmäßig durch Zusatz von etwas Kalkmilch beschleunigt, wird das überschüssige Wasser abgehebert, mittels des Pyknometers (s. S. 62) die Trockensubstanz in der breiförmigen Masse ermittelt und die erforderliche Menge von feingemahlenem trockenen Quarz und Feldspat bzw. Pegmatit zugesetzt. Um stets das richtige Mischungsverhältnis einzuhalten, muß von jeder neuen Kaolinsendung die rationelle Analyse gemacht werden. Der fertige Masseschlamm wird zur innigen Vermischung der plastischen und unplastischen Bestandteile entweder von Hand oder maschinell im Quirlbottich gut durchgerührt, durch einen Elektromagneten von etwa in ihm enthaltenen Eisenteilchen befreit (s. Steingut) und zuletzt durch ein Sieb von etwa 900 Maschen/cm^2 gegeben. Nach dem Absetzen und Abhebern des Wassers wird die breiförmige Masse auf der Filterpresse von dem überschüssigen Wasser befreit, nach einigen Wochen Lagerung zunächst auf der Masseschlagmaschine durchgeknetet und dann verformt.

Die Formgebung geschah früher ausschließlich unter Verwendung knetbarer Masse durch die Dreharbeit auf der Töpferscheibe. In neuerer Zeit hat das Gießverfahren mittels flüssiger Masse Bedeutung gewonnen.

Zur Herstellung von Porzellangießmasse werden etwa 700 *kg* trockene, gesiebte Masse mit 300 *kg* Wasser in einem mit Rührwerk (vgl. S. 60) versehenen Bottich unter Zusatz von 3 *kg* in Wasser gelöster krystallisierter Soda gequirlt. Die durch Soda oder andere Elektrolyte fließbar gewordene Masse, welche das *spez. Gew.* 1,75–1,8 hat, wird, um körnige Bestandteile und Luftblasen zu entfernen, durch ein Sieb gegeben und sofort verarbeitet. Da die Masse leicht in alle Verästelungen der Gipsform eindringt, können Kaffee- und Teekannen, Saucieren und Töpfe gleich mit den Henkeln und Schnäbeln in einem Stück gegossen werden. Die gegossenen Stücke sind von weniger dichtem Gefüge als die geformten und zeigen daher eine größere Schwindung. Schwierig gestaltet sich das Gießen großer Gefäße, da nach dem Ausgießen der überschüssigen Gießmasse die Wandungen des Formlings noch nicht eine genügende Steifigkeit erlangt haben und daher zusammensinken würden, wenn man dieser Neigung nicht den erforderlichen Widerstand entgegensetzen würde. Man erreicht dies entweder dadurch, daß man beim Ablassen des Masseschlamms aus der Gipsform Luft einbläst, wodurch der Formling an den Wänden festgehalten wird, oder dadurch, daß man die Gipsform mit einem Metallmantel umgibt und die Luft aus dem zwischen Gipsform und Metallmantel befindlichen Raum aussaugt. Der auf den gegossenen Formling ausgeübte Druck ist dann gleich dem atmosphärischen, vermindert um den im ringförmigen Raum zwischen Gipsform und Metallmantel vorhandenen Druck.

Nachdem die geformten oder gegossenen Geschirre einige Zeit getrocknet sind, werden die Stücke abgedreht, die Nähte verputzt und mehrteilig geformte Stücke mit Schlicker zusammengesetzt, die Henkel und Verzierungen angesetzt (garniert), alsdann fertig getrocknet und bei ungefähr SK 010 verglüht. Kleinere Gegenstände, z. B. die Isolierkörper für elektrische Leitungen, werden aus getrocknetem Massepulver gestanzt, Wand- und Fußbodenplatten auf der hydraulischen Presse gepreßt. Die praktische Herstellung der Porzellanisolatoren behandelt eingehend WEICKER (*Sprechsaal* **1912**, 609).

Nach FRIESE (Das Porzellan als Isolier- und Konstruktionsmaterial 1904, S. 39) ist der Unterschied des Porzellans von Hermsdorf-Klosterlaußnitz in der Schwindung je nach der Formgebung:

	Beim Drehen	Beim Gießen	Beim Stanzen
Vom grünen bis zum verglühten Zustande .	7%	6%	2,5%
Vom Verglühen bis zum Garbrand	10%	9%	13,5%
Vom grünen Zustande bis zum Garbrand .	17%	15%	16,0%

Für die Porzellanmassen der Berliner Manufaktur dient der Sennewitzer Kaolin aus fiskalischen, schon von FRIEDRICH DEM GROSZEN erworbenen Gruben

in der Nähe von Halle; er hat eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung. Der geschlämmte Kaolin enthält:

a) Ältere Analyse von SEGER 1875 (SEGER, Ges. Schriften, S. 52): 63,7% Tonsubstanz, 35,50% Quarz, 0,73% Feldspat.

b) Neuere Analyse (PUKALL, Keram. Rechnen 1912, S. 127): 61,77% Tonsubstanz, 37,84% Quarz, 0,39% Feldspat.

Die mit dem Halleschen Kaolin hergestellten Massen der Berliner Manufaktur, welche eine mittlere Zusammensetzung von 55% Tonsubstanz, 22,5% Quarz, 22,5 Feldspat besitzen, werden für die verschiedenartigen Erzeugnisse der Manufaktur teils mit Zusatz von Zettlitzer Kaolin, um weißere Massen, teilweise mit Zusatz von Halleschem Ton, um plastischere Massen zu erhalten, teilweise unter Einführung feingemahlener Porzellanscherben hergestellt, um für größere Stücke die Schwindung zu vermindern (RIEKE, *Sprechsaal* **1918**, 135). Dementsprechend bestehen die Massen aus:

	Echte Masse	Schüssel-masse II	Isolatoren-masse	Service-masse I	Service-masse II	Scherben-masse
Kaolin von Halle	77	55	50,4	60	22,4	–
Ton von Halle[1]	–	27,5	31,5	–	44,8	50
Zettlitzer Kaolin	–	–	–	18	16,2	–
Feldspat	23	17,5	18,1	22	16,6	10
Gebrannte Porzellanscherben	–	–	–	–		40
Entsprechend: Tonsubstanz	49	54	53	55	60	–
Quarz	28	28	29	22,5	22,5	–
Feldspat	23	18	18	22,5	17,5	–

Die echte Masse ist die älteste. Aus Schüsselmasse II werden die größeren Gebrauchsgeschirre und die chemisch-technischen Erzeugnisse der Manufaktur hergestellt, während die Servicemasse für die kleineren Geschirre (Tassen und Teller) benutzt wird.

Die Porzellanglasuren, welche eine mittlere Zusammensetzung von $1\,K_2O : 1\,Al_2O_3 : 8-10\,SiO_2$ haben, werden vorzugsweise aus Feldspat, Marmor, Quarz und Kaolin, zuweilen auch Magnesit hergestellt, vielfach unter Zusatz von Glüh- oder Glattscherbenmehl oder unter Ersatz des Feldspats durch Pegmatit. Man unterscheidet kalkhaltige Glasuren und kalkfreie Feldspatglasuren: die letzteren haben eine geringere Durchsichtigkeit als die Kalkglasuren; sie sind milchig getrübt und daher im Aussehen weicher. Da für das Aussehen des Porzellans die Glasur von größter Bedeutung ist, wird hoher Glanz und eine glatte narbenfreie Oberfläche besonders geschätzt.

Die für alle Erzeugnisse der Berliner Manufaktur verwendete Glasur besteht aus: 105,6 *Gew.-Tl.* Sand von Hohenbocka, 36,0 *Gew.-Tl.* Kaschkaer Erde, ungebrannt, 14,0 *Gew.-Tl.* Kaschkaer Erde, verglüht, 20,4 *Gew.-Tl.* Porzellanscherben aus echter Masse (s. o.), scharf gebrannt, 20,4 *Gew.-Tl.* Porzellanscherben aus echter Masse, verglüht, 18,0 *Gew.-Tl.* Marmor, 5 *Gew.-Tl.* Magnesit.

Das molekulare Verhältnis ist: $\left.\begin{matrix}0{,}11\,K_2O\\0{,}67\,CaO\\0{,}22\,MgO\end{matrix}\right\}\,Al_2O_3,\ 10\,SiO_2.$

Die Kopenhagener Glasur enthält: 6,75 *Gew.-Tl.* Kaolin, 48,75 *Gew.-Tl.* Quarz, 28,00 *Gew.-Tl.* Feldspat, 2,75 *Gew.-Tl.* Kreide, 13,75 *Gew.Tl.* Glühscherben. Dies entspricht unter der Voraussetzung, daß es sich um einen reinen Kaolin handelt, einer molekularen Zusammensetzung von

$$\left.\begin{matrix}0{,}65\,K_2O\\0{,}35\,CaO\end{matrix}\right\}\,Al_2O_3,\ 15\,SiO_3.$$

Die sehr schöne Nymphenburger Glasur (GRANGER, Die industrielle Keramik, S. 401) ist zusammengesetzt nach dem Molekularverhältnis: $\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\,0{,}8\,Al_2O_3,\ 8\,SiO_2.$

Sie zeichnet sich durch besonderen Glanz und durch außerordentliche Klarheit gegenüber manchen anderen Glasuren aus, wie auch die aus reinem Zettlitzer Kaolin, norwegischem Feldspat und schwedischem Quarz bestehende Nymphenburger Masse unter allen Porzellanmassen der Neuzeit mit an erster Stelle steht.

Während die Glasur der Berliner Manufaktur hinsichtlich des SiO_2-Verhältnisses etwa die Mitte hält zwischen der Kopenhagener und der Nymphenburger Glasur, weist die Glasur von Sèvres, welche dem molekularen Verhältnis von $RO : 1{,}07\,Al_2O_3 : 7{,}45\,SiO_2$ entspricht, ein noch niedrigeres Kieselsäureverhältnis auf. Sie wird hergestellt aus dem Pegmatit von St. Yrieix, welcher nach dem Feinmahlen ohne weiteres als Glasur verwendet werden kann. Der Kalkgehalt des Pegmatits von St. Yrieix steigt bis auf höchstens 1,9%. Da dieser auch von der französischen Privatindustrie als

[1] Der Hallesche Ton enthält nach BERDEL, Chemisches Praktikum 1929, Teil V/VI, S. 7, rund 70% Tonsubstanz, 28% Quarz und 2% Feldspat.

Glasur benutzt wird, so rechnen die französischen Glasuren zu den kalkarmen. Auch reine Kalkglasuren kommen zur Anwendung; eine solche (KERL, Handb. d. Tonwarenindustrie 1907, S. 1401) besteht z. B. aus 100 *Gew.-Tl.* Kalkspat, 300,44 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin ungebrannt, 399,60 *Gew.-Tl.* Quarzsand, entsprechend der Formel *CaO*: 1,16 Al_2O_3 : 8,98 SiO_2.

Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften des Porzellans. Das Aussehen der Porzellanmassen und Glasuren hängt nicht nur ab von der auf Grund des Gehalts an Tonsubstanz, Quarz und Feldspat sich ergebenden chemischen Zusammensetzung, sondern sehr wesentlich auch von der physikalischen Eigenart der benutzten Rohstoffe, z. B. von ihrer Mahlfeinheit, mehr aber noch von dem Kaolin mit seinem wechselnden Charakter. Bei gleichem Gehalt an Tonsubstanz, Quarz und Feldspat und bei gleich hohem Feuer können die Porzellane schon je nach der Art des Kaolins eine sehr verschiedene Transparenz und Feinheit der Masse zeigen; so z. B. wird eine 50% Tonsubstanz, 25% Quarz und 25% Feldspat enthaltende Masse ein ganz verschiedenes Aussehen, ja vielleicht auch eine verschieden große Schwindung zeigen, je nachdem sie besteht aus 50 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin, 25 *Gew.-Tl.* Sand von Hohenbocka, 25 *Gew.-Tl.* Feldspat oder aus 77 *Gew.-Tl.* Senewitzer Kaolin, 23 *Gew.-Tl.* Feldspat.

Nach S. A. WATTS (*Sprechsaal* **1918**, 56) nimmt bei Gemischen von Kali- und Natronfeldspat in Porzellanmassen die Lichtdurchlässigkeit mit wachsendem Natronfeldspatgehalt zu; andererseits soll bis zum *Schmelzp.* von SK 8 das Krummziehen am stärksten sein bei Anwendung gleicher Teile Kali- und Natronfeldspat. Übersteigt die Brenntemperatur den *Schmelzp.* von SK 8, so tritt mit steigendem Natronfeldspatgehalt stärkeres Verziehen der Masse ein; wendet man jedoch ausschließlich Natronfeldspat an, so soll die Neigung zum Verziehen geringer sein. Ähnlich soll es sich auch mit der Schwindung verhalten. Auf alle diese Funktionen ist auch die Korngröße der Magerungs- und Flußmittel (Quarz und Feldspat) von wesentlichem Einfluß (vgl. auch RIEKE, *Sprechsaal* **1918**, 135).

Hinsichtlich des elektrischen Isolationsvermögens stellten G. WEIMER und C. T. DUN (*Sprechsaal* **1913** 333) fest, daß feldspatreichere Massen, da ihr Scherben glasartiger sei, weniger isolationsfähig sind als tonerdereichere. Demgegenüber fanden V. BLEININGER und STULL (ebenda **1911**, 497), daß das elektrische Isolationsvermögen mehr von gründlicher Verglasung und guter physikalischer Struktur des Scherbens abhängt als von der chemischen Zusammensetzung der Masse. RADCLIFFE (ebenda **1913**, 366) führt aus, daß für alle praktischen Zwecke die Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom direkt proportional der Dicke des Porzellans ist, sowie daß ein durch Kalk zum Sintern gebrachter Scherben Porzellan von nur geringer Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom liefert. Letzteres ist vielleicht dadurch zu erklären, daß kalkhaltige Massen ein ungleichartigeres Sintern zeigen als feldspathaltige. Nach REICHAU (*Keram. Rdsch.* **1924**, Nr. 38) und WEIKER (Die Isolierstoffe der Elektrotechnik 1924, S. 20) ist neben der Zusammensetzung des Porzellans die Höhe der Brenntemperatur und die Dauer der Einwirkung der Höchsttemperatur von Bedeutung.

Eingehende Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Porzellans haben E. ROSENTHAL und F. SINGER (*Elektrotechn. Ztschr.* **1920** und *Keram. Rdsch.* **1921**, 81) veröffentlicht; ihre Prüfungen beziehen sich auf die Schmelzbarkeit, das *spez. Gew.*, den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, die Wärmeleitung und Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme, die Reaktionswärme bei der Entstehung des Porzellans, den Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit, die Druckfestigkeit, Gasdichtigkeit, Farbe, optisches und elektrisches Verhalten, Oberflächenleitfähigkeit, Durchschlagsfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen hochgespannte Ströme sowie Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles. Bezüglich der Durchschlagfestigkeit des Porzellans gegen den elektrischen Strom ist die erste Bedingung ein homogener, vollständig verschmolzener Scherben. Während für die Oberflächenisolation die Glasur Bedeutung besitzt, ist für die Durchschlagfestigkeit des Scherbens die Qualität der Masse selbst ausschlaggebend; je homogener der Scherben verarbeitet und je gleichmäßiger er verglast ist, umso besser die Durchschlagfestigkeit; dabei verhielten sich tonsubstanzreichere Massen besser als Massen mit geringerem Gehalt an Tonsubstanz. Auch von der Temperaturhöhe ist die Durchschlagfestigkeit abhängig; diese beträgt bei amerikanischem Porzellan nach G. O. WEIMER (*Sprechsaal* **1913**, 334):

bei 25°	60,700 V. eff.	bei 108°	42,500 V. eff.
„ 80°	57,300 „ „	„ 190°	10,500 „ „

Für hochwertiges Hartporzellan dürften sich höhere Werte ergeben.

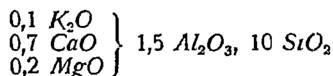
Je unedler und elektrisch minderwertig das Porzellan ist, desto geringer ist seine Schallgeschwindigkeit, die im allgemeinen zwischen 4900 und 5200 *m*/Sek. liegt, bei schlechtem Porzellan aber bis zu 3600 *m*/Sek. sinkt. Je heller und reiner der Klang, desto wertvoller das Porzellan. Im übrigen genügt es nicht, ein Porzellan nur nach einer Richtung hin zu untersuchen; einem hierbei festgestellten guten Prüfungsbefunde können in anderer Beziehung schlechte Eigenschaften gegenüberstehen.

Aus diesen Ermittelungen ergeben sich für die Herstellung von Hochspannungsisolatoren aus Porzellan ganz besondere Gesichtspunkte, die REICHAU

(Zur besseren Kennntnis des Hochspannungsporzellans, *Keram. Rdsch.* **1924**, Nr. 38) dahingehend festlegte, daß eine Masse von der Zusammensetzung 50% Tonsubstanz, 25% Quarz und 25% Feldspat einen Mittelwert hinsichtlich elektrischer Durchschlagfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, elektrischer Festigkeit, Zug-, Druck- und Biegefestigkeit darstellt. Die Formgebung der Isolatoren erfolgt auf der Töpferscheibe in Gipsformen oder mittels Schablonen oder freihändig. Freihändig gedrehte große Formlinge werden nach dem Trocknen auf einer horizontalen Drehbank in die gewünschte Form gebracht. Für komplizierte Formen kommt auch das Gießen in Betracht. Niederspannungskörper werden durch Stanzen oder Pressen hergestellt (D. H. LEWE, *Keram. Rdsch.* **1927**, Nr. 43). Das Glasieren und Brennen erfolgt in üblicher Weise.

Nach STEN VELANDER (Ingenieur. Wissenschaften, Stockholm 1929) ist auf die Lebensdauer der Isolatoren die Form und Abmessung der Konstruktion von großem Einfluß. Während PEASTER und BANG bei amerikanischen Porzellanen infolge elektrischer Beanspruchung eine Gefügeveränderung und infolgedessen Ermüdungserscheinungen beobachteten, konnte DRAEGER (Zerstörungs- und Alterungserscheinungen an Porzellanisolatoren, Berlin 1926) bei deutschen Isolatoren eine Strukturveränderung nicht feststellen, vielmehr seien Beschädigungen und Durchschläge durch äußere Einflüsse verursacht. Eine ähnliche Ansicht vertreten WEIKER, HANDRECK u. a. (*Keram. Rdsch.* **1926**, Nr. 28), während STEN VELANDER der Ansicht ist, daß durch die tausend- und millionenfach wechselnde elektrische Beanspruchung die Moleküle an einem besonders gefährdeten Punkt ihre Kohäsion verlören und daß aus einem anfänglich mikroskopischen zum Schluß ein sichtbarer Sprung entstünde.

Für Pyrometer ist in der Berliner Manufaktur (vgl. HECHT, *Tonind.-Ztg.* **1896**, 276) eine besonders schwer schmelzbare Masse hergestellt unter Einführung von Al_2O_3 in Vallendarer früh sinternden Ton im Verhältnis von 3:7 und unter Verwendung einer Glasur von der Zusammensetzung:



$$\left.\begin{array}{l}0{,}1\ K_2O\\0{,}7\ CaO\\0{,}2\ MgO\end{array}\right\}\ 1{,}5\ Al_2O_3,\ 10\ SiO_2$$

Die Masse ist später von MARQUARDT verbessert worden; ihr *Schmelzp.* liegt bei SK 36.

Die Anschauungen über den Prozeß der Porzellanbildung waren lange umstritten; als erster vertritt PLENSKE (Dissertation über die Mikrostruktur und Bildung des Porzellans, Aachen 1907) die Ansicht, daß beim Erhitzen der Porzellanmasse auf 1315° der Feldspat auf die amorphe Tonsubstanz $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ und auf krystallinische SiO_2 einwirke unter Bildung übersättigter Alumosilicatlösungen, die Krystalle ausscheiden, die als Sillimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ anzusprechen seien. Eingehende Untersuchungen verdanken wir A. ZÖLLNER (Dissertation, Berlin 1908), welcher feststellte: 1. daß in der Hitze des Porzellanofens Feldspat bis zu 3,5% Tonerde, 14% Tonsubstanz und 60--70% Quarz aufzulösen vermag; 2. daß das bei SK 15—16 gebrannte Feldspatporzellan aus einer glasigen Grundmasse besteht, die erfüllt ist mit zahlreichen nadelförmigen Sillimanitkrystallen ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), stark angegriffenem Quarz und vielen Luftbläschen; 3. daß in niedriger, bis SK 12 gebrannten Porzellanen geschmolzener Feldspat, teilweise angegriffener Quarz und ein amorphes Silicat, wahrscheinlich entwässerte Tonsubstanz, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, nebeneinanderliegen.

Die Schmelzversuche mit Feldspat- und Tonerdehydratmischungen bei SK 14 wiesen keine Krystalle auf, während diejenigen mit Tonsubstanz und Feldspat zahlreiche Sillimanitkrystalle ergaben. Ebenso zeigte Feldspat, für sich allein 4h bei SK 14 geschmolzen, keinerlei Krystallausscheidungen; auch fand beim Schmelzen einer Mischung von Feldspat mit 5% Zuckerkohle, um eine Reduktionswirkung zu erzielen, keine Alkaliverflüchtigung statt; dagegen entstanden bei Schmelzen von Feldspat mit 13,91% Zettlitzer Kaolin bei der gleich hohen Temperatur zahlreiche Sillimanitkrystalle.

Um experimentell festzustellen, daß die Sillimanitbildung einzig und allein auf die Tonsubstanz selbst zurückzuführen sei, wurde Zettlitzer Kaolin unvermischt im Laboratoriumsofen auf etwa 1470° erhitzt und hierbei 28% Sillimanitbildung ermittelt; hochplastische Tone ergaben nur 2,1—5,8% Sillimanit, während Kaoline durchschnittlich 20—30% ergaben. ZOELLNER führt dieses Ergebnis als Beweis für die GLASENAPPsche These an, daß alle Tone bei hohen Temperaturen unter Dissoziation der Tonsubstanz krystallinisch werden und daß daher kein Grund vorliege, die Entstehung des Sillimanits im Porzellan, wie PLENSKE behauptet, für einen Entglasungsvorgang zu halten.

Bei Nachprüfungen des Systems $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ fanden BOWEN und GREIG (Journ. Amer. Cer. Soc. 7, 238 [1924]), daß nicht Sillimanit, sondern Mullit $3\,Al_2 \cdot O_3 \cdot 2\,SiO_2$ entsteht. Röntgenographische Untersuchungen von W. EITEL (*Ztschr. Elektrochem.* 32, 317 [1926]) ergaben in krystallographischer Hinsicht völlige Übereinstimmung zwischen Sillimanit und Mullit; wenn auch dieses Ergebnis mit der verschiedenen chemischen Zusammensetzung kaum in Einklang zu bringen sei, so könne man hieraus doch schließen, daß im Mullit eine feste Lösung von Tonerde in Sillimanit vorliege. Über die Möglichkeit der Entglasung von Mullit vgl. auch SCHWARZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* 156, 1 [1926]. O. KRAUSE (Habilitationsschrift, Freiberg 1928) untersuchte eine technische Porzellanmasse auf ihr Verhalten beim Brennen und stellte fest, daß bereits bei 1025° Mullitbildung eingesetzt hat, daß die Schwindung mit dem Zusammenbruch des Tonsubstanzgerüstes parallel geht, daß über 1000° Quarz-

umwandlungsprodukte auftreten und daß die Sinterung mit der Bildung der flüssigen Phase einsetzt ZOELLNER folgert weiter, daß das innig verfilzte Krystallgerüst des Porzellans sowohl die Widerstandsfähigkeit gegen raschen Temperaturwechsel wie gegen elektrische Starkströme begünstige. Versuche in letzterer Richtung ergaben, daß hochgebrannte Porzellanisolatoren gegenüber niedrig gebrannten einen um 10000 *V* höheren Widerstand zeigten.

Wenn ZOELLNER die Durscheinbarkeit des Hartporzellans auf die Sillimanitbildung zurückführt, so bleibt die erheblich höhere Transparenz der Weichporzellane unaufgeklärt; denn ZOELLNER konnte selbst bei 1000facher Vergrößerung in dem bei SK 10 gebrannten Segerporzellan keine Krystallisation nachweisen. Man muß dann notgedrungen die Transparenz dieser Erzeugnisse auf das Vorhandensein und die infolge des hohen Feldspatgehalts recht erhebliche Menge der das Porzellan durchsetzenden Glasschmelze zurückführen. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß im Weichporzellan die Durchscheinbarkeit mit der Höhe des Feldspatgehalts zunimmt, während Steinzeug, welches nur einen geringen Feltspatgehalt besitzt, nicht durchscheinend ist. Da ferner die Transparenz (RIEKE und SAMSON, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1925**, 189) mit der Erhöhung der Brenntemperatur steigt, zeigen auch diejenigen Porzellane die größte Durchscheinbarkeit, die die meiste glasige Grundmasse aufweisen. Andererseits erklärt sich durch das Fehlen des verfilzten Sillimanit- bzw. Mullitkrystallgewebes und dadurch, daß der Quarz nur teilweise angegriffen ist, die geringere Widerstandsfähigkeit des Weichporzellans gegen Temperaturschwankungen (HECHT, *Chem. Ztg.* **1893**, 727). VOGT (*Keram. Rdsch.* **1906**, 71) beobachtete, daß das bei SK 8 gebrannte, nur 33–40% Kaolin enthaltende Weichporzellan von Sèvres bei SK 13 (also etwa 1400°) sich den Eigenschaften des Hartporzellans nähert. Nach den ZOELLNERschen Untersuchungen ist man wohl berechtigt, diese Feststellung VOGTs, die auch eine höhere Widerstandskraft einschließen muß, auf die bei der höheren Temperatur erfolgte Sillimanit- bzw. Mullitbildung sowie auf die Tatsache, daß der Quarz im höheren Porzellanfeuer stark angegriffen ist, zurückzuführen und nicht etwa auf den absoluten Tonsubstanzgehalt.

Man kann demnach auf Grund des mikroskopischen und chemischen Befunds die Porzellane einteilen in solche mit Sillimanit- bzw. Mullitkrystallen: Hartporzellan, und in solche ohne Krystallite: Weichporzellan.

Das Glasieren. Nach dem Trocknen und Verglühen der Erzeugnisse bei etwa SK 010 wird die Glasur aufgebracht; da je nach der Höhe des Verglühbrandes die Saugfähigkeit des Scherbens verschieden stark ist, muß die Glasur dünnflüssiger oder dickbreiiger eingestellt werden. Feldspatglasuren erfordern eine stärkere Glasurschicht als Kalkglasuren, weil die letzteren eine stärker auflösende Kraft auf den Scherben ausüben. Das Glasieren findet durch Eintauchen, sog. Durchziehen, seltener durch Begießen oder Aufspritzen statt. Da die Glasuren bei längerem Stehen die Neigung besitzen, sich am Boden des Glasurbottichs zuweilen unter Entmischen fest abzusetzen, müssen sie vor dem Gebrauch gut aufgerührt werden; man verhindert das Absetzen durch Zusatz von etwas Calciumchlorid, Calciumnitrat, Ammoniumcarbonat oder einer geringen Menge Essig- oder Salzsäure. Der Zusatz von organischen Stoffen, wie Kleister, Dextrin oder arabischem Gummi, ist zu vermeiden, da diese alsbald in Gärung übergehen und der Glasur alsdann einen fauligen Geruch erteilen. Nach dem Trocknen wird die Glasur, soweit es erforderlich ist, nachgebessert durch Nachtragen mit dem Pinsel oder durch Abschaben mit dem Messer an den Stellen, wo sie zu dick liegt. Von der Standfläche des Geschirrs muß die Glasur durch einen scharfen Pinsel entfernt werden, damit die Stücke auf der gestreußelten Schamotteunterlage (Pumbs) nicht festbrennen.

Das Brennen. Die fertig glasierten Gegenstände werden sodann im Scharffeuer oder Glattbrande bei Temperaturen zwischen SK 14 und 18 gargebrannt. Die Geschirre werden dicht und durchscheinend; sie vollenden die bis etwa 15% linear gehende Schwindung, und die Glasur erscheint als glänzende glatte Fläche. Als Brennöfen dienen mehretagige Rundöfen (vgl. Abb. 21), in deren unterstem Brennraum der Garbrand mit niederschlagender Flamme (Sturzfeuer) stattfindet, Tunnelöfen oder Gaskammeröfen. Von den beiden oberen Etagen des Rundofens wird der unmittelbar über dem Glattbrennraum liegende Raum zum Verglühen, der oberste zum Vorbrennen der Kapseln benutzt.

In der Kopenhagener Manufaktur werden Öfen mit niederschlagendem Feuer (s. Abb. 41) benutzt (SCHOU, *Tonind.-Ztg.* 1888, 443), bei welchen sich der Glattbrandraum *A* mit der Feuerung *F* oberhalb des Verglühraums *B* in der obersten Etage befindet; in dem mittleren Raum *B*, der auch mit einer Feuerung F^1 versehen sein kann, werden Schamottesteine gebrannt; in dem untersten, *C*, wird das Porzellan verglüht. Der Vorteil besteht darin, daß mehrere Öfen durch den Kanal *d* an einen Schornstein angeschlossen werden können. Das Brennen geschieht mit Steinkohlen bzw. mit Steinkohlen und Braunkohlen. Die Versuche, Steinkohlen zu benutzen, reichen bis 1780 zurück; in Meißen verwendete man schon 1839 ein Gemisch von Steinkohlen und Braunkohlen, in Sèvres brennt

man seit 1849 mit Steinkohlen. Die Versuche (VENIER, 1860), auch die Gasfeuerung in Einzelöfen einzuführen, sind neuerdings wieder aufgenommen worden und haben in Kahla zur Verwendung von Gas aus Braunkohlenbriketts geführt. Im Jahre 1871 wurde in der Berliner Manufaktur der von MENDHEIM konstruierte kontinuierliche Gaskammerofen (Abb. 24; MOLLER, Notizblatt des Deutschen Tonindustrie-Vereins 6, 194) eingeführt, welcher daselbst seither mit bestem Erfolge ununterbrochen betrieben wird

Das Brennen des Porzellans geschieht in Schamottekapseln. Diese müssen nicht nur in hohem Maße feuerbeständig sein, sondern auch eine Anzahl von Bränden aushalten können. Der Kapselboden wird entweder mit feinem Sand, welcher mit Bindeton versetzt ist, bestrichen (Streußel) oder mit mehlfeiner Schamotte bepudert, um das Anhaften der Füße der Gegenstände bei dem sich vorbereitenden Erweichen des Porzellans zu verhindern. Größere Geschirre, besonders Flachgeschirre, wie Schüsseln u. dgl., müssen auf einer ebenen starken Unterlage (Pumbse) gebrannt werden; diese werden ebenfalls aus Schamottemasse hergestellt und, nachdem sie verglüht sind, geradflächig geschliffen und mit Streußel oder Schamottepulver gepudert. Zum Brennen von Tellern und Schüsseln verwendet man die sog. Sparkapseln mit versenktem Boden (Abb. 42), um den Kapselraum möglichst gut auszunutzen. Tassen, Schalen und Kannen, bei welchen es darauf ankommt, ihre runde oder ovale Form genau zu erhalten, werden auf einem Spannring *A* aus Porzellanmasse gebrannt (Abb. 43). Dieser wird an den Berührungsstellen mit einem dünnen Anstrich von Kaolin und feingemahlenem Quarz versehen, damit sich nach dem Brennen die einzelnen Teile durch ein leichtes Klopfen schnell voneinander trennen lassen. Größere Stücke und stark ausladende Teile werden mit Stützen, welche aus der gleichen Porzellanmasse hergestellt sind, abgesteift, damit sie beim Weichwerden nicht umsinken.

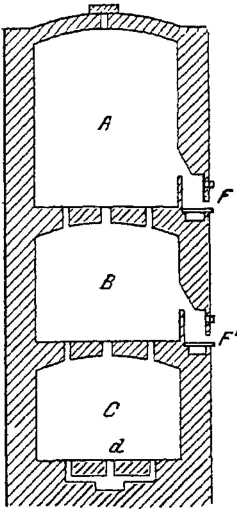


Abb. 41. Sturzflammöfen der Kopenhagener Manufaktur.

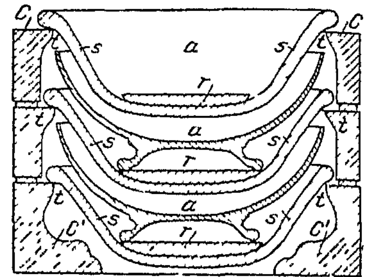


Abb. 42. Sparkapseln. *C*, *C'* Kapselringe mit ringförmigen Vorsprüngen; *t*, *s* Einhänger; *r* Plumbsen; *a* zu brennende Schalen.

Das Brennen des Porzellans zerfällt in das sog. Vorfeuer und das Scharffeuer. Das Vorfeuer dauert in kleineren Öfen etwa 5—10^h, in größeren 10—15^h. Die Gesamtscharffeuerbrennzeit, welche von der Größe des Ofens und der Beschaffenheit des Brennstoffs sowie von dem Gewicht des Einsatzes abhängt, dauert bei kleineren Öfen etwa 18—28^h, bei größeren 30—45^h und überschreitet diese Zeit noch, wenn es sich um besonders große Öfen von 100 m^3 Inhalt handelt. Im Scharffeuer muß nicht nur die erforderliche Brennhöhe, sondern auch die weiße Farbe des Porzellans erzielt werden. Hierzu ist die Reduktion der Eisenoxydverbindungen zu Oxydulsilicaten durch zeitweilig reduzierendes Brennen erforderlich. Während des Vorfeuers kühlen sich die Brenngase an dem kalten Einsatz ab und lagern Kohlenstoff in dem porösen Brenngut ab, welcher erst zur Verbrennung gelangt, nachdem der Ofen rotglühend und die Flamme alsdann mehr oxydierend geworden ist. Ist die Ablagerung von Kohlenstoff in dem porösen Porzellan sehr reichlich gewesen und brennt man, ehe eine Sinterung eingetreten ist, oxydierend, so verbrennt der Kohlenstoff, ohne nachteilige Spuren zu hinterlassen; brennt man aber ununterbrochen mit reduzierender Flamme, so kann der Kohlenstoff nicht verbrennen, sondern wird

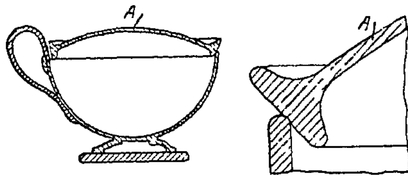


Abb. 43. Tasse mit Spannring *A*.

von dem sinternden Scherben und der schmelzenden Glasur eingeschlossen und erteilt dem Porzellan durch die ganze Masse hindurch eine graue Farbe. Es entstehen die sog. Rauchflecke, welche als dunkle Stellen oder schwarze Punkte unter der Glasur deutlich zu erkennen sind. Solche Porzellane zeigen später im Muffelbrand beim Aufbrennen der Farben die unangenehme Eigenschaft „auszuschlagen". Ist der Kohlenstoff im sinternden Scherben oder in der schmelzenden Glasur miteingeschlossen und brennt man im Glattbrand mit scharf oxydierender Flamme, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff. Es findet eine Gasentwicklung statt, die zum Auftreiben des bereits im Erweichen begriffenen Scherbens in größerem Maße und zur Bildung von Blasen oder Beulen führt, oder es bilden sich nur kleinere Bläschen, von denen die an der Oberfläche der Glasur befindlichen entweder platzen und Löcher oder Pocken bilden. Sind die Bläschen nur in der Glasur vorhanden, so schließen sie sich nach dem Zerplatzen zum Teil, verschmelzen teilweise und bilden Krater. Diese Erscheinungen werden noch verstärkt, wenn sich schwer zersetzbare schwefelsaure Salze, z. B. Gips, im Scherben befinden. Die Entstehung von Pocken ist fast immer mit dem Gelbwerden des Porzellans verbunden, weil die in der Masse enthaltenen Eisenverbindungen infolge der Oxydationswirkung der Flamme als Eisenoxydsilicate eine gelbfärbende Wirkung ausüben (SEGER, Ges. Schriften, S. 839 und 848; PUKALL, *Sprechsaal* **1919**, 70), während bei hinreichender Reduktion sich Eisenoxydulsilicate bilden, welche dem Scherben im Durchschein eine weiße bis blaßgrünliche Farbe verleihen. Die Gefahr des Gelbwerdens besteht in geringerem Grade oder fast nicht, wenn die Glasur bei Eintritt der Oxydation schon geschlossen ist.

Man brennt daher zweckmäßig von etwa SK 010—1 stark reduzierend, um etwa im Scherben oder in der Glasur enthaltene oder durch Aufnahme aus den Feuergasen in ihnen entstandene schwefelsaure Salze zu zersetzen; von etwa SK 1—3 wird mit oxydierender Flamme gebrannt, damit der in dem porösen Brenngut abgelagerte Kohlenstoff verbrennt, bevor Masse und Glasur sich schließen. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so wird mit möglichst neutraler Flamme gebrannt, um unter Vermeidung von Luftüberschuß die erforderliche Temperaturhöhe zu erreichen.

Nach dem Abkühlen des Ofens wird das Brenngut aus den Kapseln herausgenommen und nach seiner Güte in Geschirre erster und zweiter Wahl gesondert. Sand oder Schamottekörner der Unterlage, welche an der Glasur angeschmolzen sind, ebenso etwa auf der Oberfläche durch Streuen der Kapsel auf die Geschirre gefallene, in der Glasuroberfläche festgebrannte Quarz- oder Schamottekörner werden durch Schleifen entfernt. Als Polierpulver benutzt man Feldspatmehl, Zinnasche, Tripel od. dgl.

Die Verzierung des Porzellans kann geschehen 1. durch Färbung der Masse, 2. durch Begüsse (Engoben), 3. durch farbige Glasuren, 4. durch Farben. Die Scharffeuerverzierungen sind jedoch für Hartporzellan weniger mannigfaltig als für Weichporzellan, welches wegen seiner niedrigen Brenntemperatur eine wesentlich reichere Farbenskala aufzuweisen vermag. Die Scharffeuerverzierungen durch farbige Massen (s. Farben, keramische, Bd. IV, 815) haben indessen in neuerer Zeit wesentliche Fortschritte gemacht. Man färbt die Massen entweder dadurch, daß man den verglühten Porzellankörper mit Farblösungen tränkt oder teilweise benetzt oder farbige Massen benutzt. Die benutzbaren Farbenoxyde für Hartporzellan sind im allgemeinen Kobaltoxyd für Blau, Chromoxyd für Grün, Eisenoxyd für Braun, Manganoxyd für Gelblich, Nickeloxyd für Grünlichbraun und Uranoxyd für Grau; mit Gold erhält man Rosa, mit Platin und Iridiumoxyd Grau bis Schwarz. Kupferoxyd wird im allgemeinen für Scharffeuerverzierungen von Hartporzellan nicht verwendet. Mischfarben werden hergestellt durch Vermischen der verschiedenen Farben und Glasuren. Darf ein reduzierendes Feuer nicht angewendet werden, so benutzt man Scharffeuermuffeln.

Die Verzierung durch Begüsse und Engoben wird meistens in Verbindung mit der Schlickermalerei (pâte sur pâte) angewendet, indem größere oder kleinere

Flächen der Porzellankörper mit farbiger Masse überzogen werden und auf der farbigen Masse nach dem Verglühbrand mit weißer Porzellanmasse plastische Malereien hergestellt werden.

Diese Technik ist zuerst von ROBERT 1849 in Sèvres eingeführt, sodann von SOLON zunächst ebenda und später bei MINTONS in Stoke-upon-Trent künstlerisch ausgebildet worden. Seit 1879 ist diese Technik auch von Meißen und später in der Berliner Manufaktur mit großem Erfolge aufgenommen worden. Obwohl sie als Malerei bezeichnet wird, ist sie doch eigentlich eine Arbeit aus dem Bereiche der bildenden Kunst. Das Auftragen der weißen Masse, welche die plastischen Darstellungen wiedergibt, erfordert außerordentliche Sorgfalt. Da nur dünn übereinandergelegte Lagen haltbar sind, ohne abzuplatzen, so wird eine dickere Schicht nur erreicht durch erneutes Auflegen; hat nach dem jedesmaligen Antrocknen die weiße Schicht die erforderliche Stärke erreicht, so wird mit einem Messer die weiße Schicht modelliert, indem diejenigen Teile des Bildes, welche durchscheinend erscheinen sollen, abgeschabt werden. Hierdurch entstehen zarte plastische Bilder, welche in ihrer Wirkung der Gemmenschnitzerei ähnlich sind.

Die farbigen Glasuren werden entweder durch Zusatz von färbenden Metalloxyden, von Farbkörpern oder von Unterglasurfarben hergestellt.

Als färbende Metalloxyde kommen die gleichen in Betracht wie für die Herstellung der farbigen Massen; doch sind in neuerer Zeit auch seltenere Verbindungen von Didym, Erbium, Lanthan, Molybdän, Neodym, Wolfram, Thallium, Thorium und Vanadin versucht worden (Bd. **IV**, 837). FRANCHET hat (*Tonind.-Ztg.* **1910**, 1404), um die Farbenskala zu bereichern, durch Einführung von Gasen und metallischen Dämpfen während des Brennens besondere Farbennuancen zu erzielen vermocht. Neben den farbigen Glasuren verdienen besondere Erwähnung die Crackglasuren, welche entweder als farbige Glasuren oder als Haarrißglasuren ausgebildet werden. Bei der ersteren Technik werden zwei verschiedenfarbige Glasuren übereinandergelegt. Nachdem die untere eingebrannt ist, wird die obere Glasur aufgetragen. Dieser verleiht man durch Zusatz von plastischem Ton oder durch Tonerdehydrat eine so starke Schwindung, daß sie beim Trocknen einreißt und beim Brennen völlig zerreißt und die untere Glasur durchscheinen läßt. Haarrissige Crackglasuren werden als farblose Glasur so zusammengesetzt, daß sie nach dem Brennen netzartige Sprünge aufweisen. Dies erreicht man entweder durch Vermehrung des Kieselsäuregehalts oder durch Verminderung des Tonerdegehalts der gewöhnlichen weißen Glasur. Auch Krystallglasuren werden durch Einführung von Titansäure hergestellt; die Krystalle entwickeln sich besonders gut in magnesia- oder zinkhaltigen, möglichst tonerdearmen Glasuren. Zinkhaltige Glasuren müssen stets in oxydierendem Feuer gebrannt werden. Ist eine reduzierende Feuerbeschaffenheit erforderlich, so muß das Zinkoxyd durch Magnesia ersetzt werden. Da die Krystallglasuren am besten möglichst schnell eingebrannt werden, so geschieht dies am zweckmäßigsten in kleinen Scharffeuermuffeln.

Die Verzierung des Hartporzellans durch Farben geschieht entweder durch Scharffeuerfarben oder durch Muffelfarben (s. Bd. **IV**, 815). Erstere können unter der Glasur oder auf der Glasur hergestellt werden. Als Unterglasurfarbe kommt für die bekannte Blaumalerei (Zwiebelmuster) das Kobaltoxyd in Betracht, nebenher noch Blaugrün und Grün, aus Chromoxyd hergestellt. Da das Kobaltoxyd in rauchiger Flamme reduziert wird, so wird es vorher mit Tonerde und Magnesia versetzt und im Porzellanfeuer gefrittet. Das Auftragen der blauen Kobaltmalerei auf den verglühten Scherben geschieht entweder von Hand oder unter Benutzung von Schablonen bzw. durch Drucken. Das Auftragen der Muffelfarben auf die Glasur geschieht durch Handmalerei oder durch Druckverfahren mittels Abziehbildes.

Mehr als bei den anderen Tonwaren ist beim Porzellan die Verzierung durch Edelmetalle (Bd. **IV**, 830) oder durch Lüster (vgl. Lüsterfarben, Bd. **VII**, 409) gebräuchlich.

2. *Weichporzellan.*

Seiner geschichtlichen Entwicklung nach unterscheidet man Frittenporzellan, Knochenporzellan, Segerporzellan nach Art des japanischen Porzellans (deutsches Weichporzellan) und neues französisches Weichporzellan von Sèvres, in technischer Beziehung künstliches und natürliches Weichporzellan.

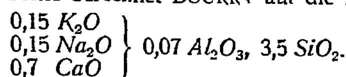
1. Frittenporzellan steht durch das fast gänzliche Fehlen von plastischem Ton der eigentlichen Porzellantechnik ziemlich fern, und verdient daher mit Recht den Namen „künstliches Porzellan“. Seine Entstehung ist auf die Beobachtung des Entglasens und der dadurch verursachten milchigen Trübung durchsichtiger Gläser durch RÉAUMUR zurückzuführen. Die Franzosen nennen das Frittenporzellan „porcelaine de Réaumur“ oder „pâte tendre artificielle“ bzw. „vieux Sèvres“ oder „porcelaine fritté“.

Nach SALVÉTAT und BRONGNIART war MORIN, nach BOURRY (Traité des Industries céramiques, Paris 1897, 36, 726) CHICANEAU VON ROUEN, vielleicht beraten von LOUIS POTERAT, der erste, welcher dieses Erzeugnis 1695 in St. Cloud herstellte. Es folgen etwas später Fabriken in Tournay, Arras, Vincennes, Sèvres und an anderen Orten.

Das Porzellan wurde aus einer alkalireichen Fritte, welche mit Kreide und geschlämmtem Kalkmörtel versetzt wurde, hergestellt. Die Fritte bestand aus: 22 *Gew.-Tl.* Salpeter, 7,2 *Gew.-Tl.* Kochsalz, 3,6 *Gew.-Tl.* Soda, 3,6 *Gew.-Tl.* calciniertem Alaun, 3,6 *Gew.-Tl.* Gips und 60 *Gew.-Tl.* Sand.

Die gemahlene Fritte wurde mit heißem Wasser ausgewaschen, um die schwefelsauren Alkalien und etwa unzersetztes Kochsalz zu entfernen. Darauf wurde die eigentliche Porzellanmasse hergestellt aus: 75 *Gew.-Tl.* Fritte, 17 *Gew.-Tl.* Kreide und 8 *Gew.-Tl.* geschlämmtem Kalkmergel.

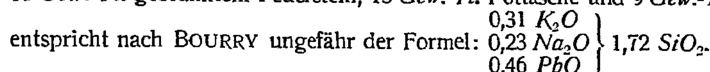
Die Zusammensetzung der Fritte berechnet BOURRY auf die Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}15\ K_2O \\ 0{,}15\ Na_2O \\ 0{,}7\ \ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}07\ Al_2O_3,\ 3{,}5\ SiO_2.$$

Die Masse ist also ein schwerschmelzbares Alkalisilicat, welches bei der Porzellanfabrikation indessen nicht bis zu seinen Schmelzpunkten erhitzt wird, jedoch bei der Garbrandtemperatur einen milchglasartigen Durchschein erhält. Vergleicht man seine Zusammensetzung mit der des Spiegelglases, welches etwa der Formel: $\left.\begin{matrix} 0{,}8\ Na_2O \\ 0{,}2\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}08\ Al_2O_3,\ 3{,}8\ SiO_2$ entspricht, so erkennt man die nahe Verwandtschaft. Die an sich wenig plastische Masse muß durch Zusatz von Schmierseife, Pergamentleim od. dgl. die erforderliche Bildsamkeit erhalten. Die Formlinge lassen sich auf der Drehscheibe nur mit starkem Scherben bzw. in Quetschformen herstellen – heute würde man die Masse wahrscheinlich mit gutem Erfolge gießen – und erhalten erst nach dem Trocknen durch Abdrehen die gewünschte dünne Scherbenstärke. Das Brennen geschieht zunächst bei so hoher Temperatur (etwa SK 8), daß sich der Biskuitscherben vollständig dichtbrennt. Da er aber im Feuer stark erweicht und ebenso stark schwindet, so müssen die Erzeugnisse entweder durch eine gleichartige Masse gestützt oder, in Quarzpulver gebettet, gebrannt werden.

Die Glasur ist bleihaltig und besteht aus: 38 *Gew.-Tl.* Bleiglätte, 27 *Gew.-Tl.* geglühtem Sand, 11 *Gew.-Tl.* gebranntem Feuerstein, 15 *Gew.-Tl.* Pottasche und 9 *Gew.-Tl.* Soda. Ihre Zusammensetzung

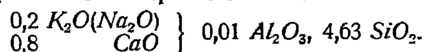


entspricht nach BOURRY ungefähr der Formel: $\left.\begin{matrix} 0{,}31\ K_2O \\ 0{,}23\ Na_2O \\ 0{,}46\ PbO \end{matrix}\right\} 1{,}72\ SiO_2.$

Sie ist also dem Straß ähnlich zusammengesetzt. Vor der Verwendung wird die Glasur geschmolzen, gemahlen und mit Wasser ausgewaschen. Da der Biskuitscherben nicht mehr saugend ist, muß die Glasur in dickflüssigem Zustande aufgebracht werden; das Aufbrennen geschieht wie bei den Steingutglasuren bei niedriger Hitze. Da sich infolge des hohen Kaligehalts bei der Überglasurmalerei die färbenden Metalloxyde bei der beginnenden Erweichung der Glasur innig mit ihr vereinigen, zeigt die farbige Malerei eine große Weichheit und einen außerordentlich hohen Glanz. Berühmte Aufglasurfarben sind das Türkisblau, das Dubarryrosa, Apfelgrün und Violett; als Unterglasurfarbe dient das Dunkelblau, dem auch zur Entwicklung der Farbe der hohe Alkaligehalt des Scherbens zustatten kommt. Als man um die Mitte des 18. Jahrhunderts in Frankreich den Kaolin von St. Yrieix (1765) entdeckte, trat die Herstellung des Frittenporzellans wegen seiner schwierigen Technik gegenüber der Herstellung des echten Porzellans zeitweilig in den Hintergrund. Indessen sind die Versuche zur Verbesserung des Frittenporzellans dennoch erfolgreich fortgesetzt. LAUTH und DUTAILLY (LAUTH, La Manufacture Nationale de Sèvres, Paris 1889) verbesserten die Fritte und führten an Stelle des Mergels eine Mischung von bildsamem Ton und Kreide ein. Die von ihnen hergestellte Fritte wird geschmolzen aus: 77 *Gew.-Tl.* Sand, 8,5 *Gew.-Tl.* calcinierter Soda, 16,5 *Gew.-Tl.* Salpeter, 18,4 *Gew.-Tl.* Kreide.

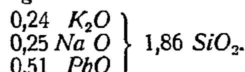
Zur Herstellung des neuen Frittenporzellans dienen; 27,45 *Gew.-Tl.* Fritte, 49,02 *Gew.-Tl.* Sand, 16,67 *Gew.-Tl.* Kreide, 6,86 *Gew.-Tl.* bildsamer Ton von Dreux.

Die Zusammensetzung der Masse entspricht etwa der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}2\ K_2O(Na_2O) \\ 0{,}8\ \ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}01\ Al_2O_3,\ 4{,}63\ SiO_2.$$

Die Masse ist bildsamer als das alte Frittenporzellan; der Biskuitbrand erfolgt bei SK 9. Die Glasur ist von ähnlicher Zusammensetzung wie die des alten Frittenporzellans und entspricht der Formel:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}24\ K_2O \\ 0{,}25\ Na\ O \\ 0{,}51\ PbO \end{matrix}\right\} 1{,}86\ SiO_2.$$

Von besonderer Schönheit ist die türkisblaue Glasur, welche durch Fritten von 47,14 *Gew.-Tl.* Sand, 23,58 *Gew.-Tl.* Mennige, 11,79 *Gew.-Tl.* calcinierter Soda, 12,76 *Gew.-Tl.* Salpeter und 4,71 *Gew.-Tl.* Kupferoxyd erhalten wird. Das Türkisblau, welches auf einem tonhaltigen Scherben immer einen grünlichen Stich annimmt, entwickelt sich am besten, wenn die türkisblaue Glasur auf die geschmolzene farblose Glasur aufgebrannt wird. (Über türkisblaue Glasuren s. *Tonind.-Ztg.* **1895**, 453 ff.; *Sprechsaal* **1914**, 551; *Keram. Rdsch.* **1915**, 133.) Auch das Biskuit des neueren Frittenporzellans (*Tonind.-Ztg.* **1900**, 1416) der Sèvres-Manufaktur ist von außerordentlicher Transparenz und marmorartiger Schönheit und daher für die Herstellung bildhauerischer Arbeiten, Büsten, Plaketten u. dgl. besonders geeignet. Über die neuesten Verbesserungen des Porzellans, das auf der Weltausstellung 1900 eine besondere Zierde der Sèvres-Porzellane war, ist nichts veröffentlicht.

Über Versuche zur Herstellung von Frittenporzellan an der Berliner Manufaktur s. später unter Segerporzellan, S. 126.

Auch die zur Herstellung von Porzellanknöpfen, Polsternägeln u. dgl. verwendeten Massen sind ihrer Zusammensetzung nach meist Frittenporzellan; sie bestehen aus Kaolin, Sand, Feldspat, Fritten oder Knochenasche. Ihre Formgebung erfolgt in Metallformen, wobei durch einen Hebeldruck 500 mit Löchern versehene Knöpfe und in 1′ bei 3 Pressungen 1500 Stück hergestellt werden. Sie werden auf einer feuerfesten Unterlagsplatte in kleinen Muffeln bei SK 6 – 10 in 10′ gebrannt. Will man bei der Knopffabrikation nicht mit Fritten arbeiten, so verwendet man feldspatreiche Massen mit einem geringen Zusatz von Kaolin, häufig unter Zusatz von Wasserglas.

Für die Zusammensetzung künstlicher Zähne kommt nach H. STEIN (*Keram. Rdsch.* **1914**, 178) und EISENLOHR (*Ber. Dtsch. keram. Ges.* **1922**, 348) für die amerikanischen Zahnmassen eine

Zusammensetzung von 81% Feldspat, 4% Tonsubstanz, 15% Quarz in Betracht, entsprechend der Formel: $\left.\begin{array}{l}0{,}26\ Na_2O\\0{,}74\ K_2O\end{array}\right\}\ 1{,}14\ Al_2O_3\ \left\{\begin{array}{l}7{,}83\ SiO_2\\0{,}002\ TiO_2\end{array}\right.$ bzw. für deutsche Zahnmassen eine Zusammensetzung von 73% Feldspat, 24,6% Quarz, 2,3% Marmor, entsprechend der Formel: $\left.\begin{array}{l}0{,}71\ K_2O\\0{,}13\ Na_2O\\0{,}13\ CaO\\0{,}03\ MgO\end{array}\right\}\ \begin{array}{l}0{,}79\ Al_2O_3\\0{,}02\ Fe_2O_3\end{array}\ \left\{\begin{array}{l}7{,}47\ SiO_2\\0{,}01\ TiO_2\end{array}\right.$

Der Unterschied in der Zusammensetzung deutscher und amerikanischer Zahnmassen ist demnach gering.

Die Formgebung der Zähne erfolgt mittels der feingemahlenen klammfeuchten Mischungen in Formen aus Stahl oder Rotguß, die stark erwärmt oder leicht mit Öl ausgestrichen werden. Da die Farbe der künstlichen Zähne mit derjenigen der natürlichen übereinstimmen muß, so werden zur Hervorbringung leichter Tönungen die in der Keramik üblichen färbenden Metalloxyde benutzt. Nach A. v. GLASS, Beitrag zur Geschichte der Herstellung und Eigenschaften künstlicher Zähne, Dissertation 1931, Berlin, besteht bei allen heute vorkommenden Fabrikaten der Zahn aus 2–3 Porzellanschichten, die verschieden eingefärbt sind. Bei den Stiftzähnen wird der Stift in den Rohpreßling eingesetzt und mit diesem glatt gebrannt. Das Brennen erfolgt auf Schamotteplatten in Muffeln bei etwa 1320–1350° innerhalb 20–30'. Die Anforderungen hinsichtlich Dichte, Transparenz, Sprödigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Druck sind erheblich, da der künstliche Zahn nur seinen Zweck erfüllt, wenn er den Eigenschaften der natürlichen Zähne möglichst gleich kommt.

2. Knochenporzellan. Zum Unterschied von dem französchen sog. künstlichen Weichporzellan wird das englische Knochenporzellan „natürliches Porzellan" (pâte tendre naturelle) genannt, weil man sich zu seiner Herstellung keiner Fritten oder Gläser, sondern natürlicher Rohprodukte bedient.

Wer das Knochenporzellan zuerst herstellte und wann dies war, wissen wir nicht; nach EVANS (Art and History of the Potting business, Shelton 1846, 6) ist es in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts gewesen, und SOLON (History of old English porcelain, London 1903, 22) weist darauf hin, daß JOSIAH SPODE dieses Erzeugnis gegen 1799 in Stoke-upon-Trent herstellte. In England wird Knochenporzellan bis auf den heutigen Tag bereitet. Als Luxuserzeugnis wird es wegen seiner außerordentlich weißen reinen Farbe und wegen seiner hohen Durchscheinbarkeit mit Recht geschätzt; diesen Vorteilen stehen aber gewisse Nachteile gegenüber, nämlich seine Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag sowie gegen plötzlichen Temperaturwechsel. In neuerer Zeit ist es auch in Deutschland von VILLEROY & BOCH in Mettlach und von UTZSCHNEIDER & Co. in Saargemünd und in Schweden von der Porzellanfabrik in Roerstrand hergestellt worden. Seine Fabrikation schließt sich derjenigen des Steinguts an, indem auch das Knochenporzellan im ersten Brande bei hohem Feuer gebrannt wird und im zweiten Glatt- oder Glasurbrande nur ein niedriges Feuer erhält. Es unterscheidet sich vom Steingut aber dadurch, daß es beim ersten Feuer sintert und durchscheinend wird. Den Namen Knochenporzellan hat es erhalten durch die Verwendung von Knochenasche. Die Knochen werden durch Wasserdampf entfettet, ausgelaugt und bei Luftzutritt gebrannt; nur weißgebrannte Asche kann benutzt werden. Sie enthält etwa 85% phosphorsaures Calcium, daneben etwas kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und Kieselsäure. An Stelle der Knochenasche verwendet man aber in neuerer Zeit auch mineralisches phosphorsaures Calcium (Apatit). Wieweit das Calciumphosphat als Flußmittel in Betracht kommt, ist noch nicht genügend geklärt, hängt auch wohl von der verwendeten Menge ab (*Sprechsaal* **1904**, 643; **1905**, 91, 1158). Die Zusammensetzung des Knochenporzellans schwankt zwischen 20–45% Kaolin, 7–30% cornish stone, 60–30% Knochenasche. An Stelle von cornish stone treten auch Pegmatit bzw. Quarz und Feldspat. PETRIK (*Ztschr. angew. Chem.* 1888, 446) untersuchte eine englische Knochenporzellanmasse und stellte folgende Zusammensetzung fest: 34,83% SiO_2, 19,36% Al_2O_3, 18,65% P_2O_5, 25,45% CaO, 0,60% MgO, 1,34% K_2O.

Man erhält diese Masse nach PETRIK aus 42,4 *Gew.-Tl.* Kaolin, 22,0 *Gew.-Tl.* cornish stone und 44,0 *Gew.-Tl.* Knochenasche. Wendet man an Stelle von cornish stone Feldspat und Quarz an, so nimmt man folgende Gewichtsmengen: 45 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin, 7,8 *Gew.-Tl.* Feldspat, 8,9 *Gew.-Tl.* Quarz, 44 *Gew.-Tl.* Knochenasche. BERDEL (Chemisches Praktikum 1929, Bd. V/VI, 107) führt als Beispiel für die Zusammensetzung des Knochenporzellans, dessen Biskuitbrand bei SK 6 liegt, folgende Masse an: 30% Tonsubstanz (20% als Zettlitzer Kaolin, 10% als Löthainer Ton), 20% Knochenasche, 47% Feldspat, 3% Quarz. Dies entspricht einem Versatz von 20 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin, 13 *Gew.-Tl.* Löthainer Ton, 20 *Gew.-Tl.* Knochenasche, 47 *Gew.-Tl.* Feldspat.

Die Aufbereitung der Masse ist die in der Feinkeramik übliche; die Formgebung, bei der man auf einen möglichst dünnwandigen Scherben sieht, kann durch Drehen oder Gießen erfolgen. Der Biskuitbrand findet in England häufig mit dem Steingut zugleich statt bei etwa SK 8–10.

Da die Knochenporzellanmasse bei dieser Temperatur stark erweicht, so werden die Geschirre, damit sie nicht umsinken, in Quarzpulver gebettet oder auf geeignete Unterlagen, z. B. Tonringe, gelegt. Die Glasuren sind Fritteglasuren und den Steingutglasuren ähnlich. Für die von PETRIK hergestellte Glasur wird zunächst eine Fritte geschmolzen aus: 26 *Gew.-Tl.* Zettlitzer Kaolin, 35,2 *Gew.-Tl.* Quarz, 35 *Gew.-Tl.* Mennige, 8 *Gew.-Tl.* calciniertem Borax. 200 *Gew.-Tl.* dieser Fritte werden nach dem Zerkleinern mit 55 *Gew.-Tl.* Feldspat, 10,8 *Gew.-Tl.* Quarz und 35 *Gew.-Tl.* Mennige gemahlen. Die Verzierung des Knochenporzellans geschieht sowohl unter wie über der Glasur. Die Unterglasurdekoration ist außerordentlich reichhaltig, da die Glasur bei niedriger Temperatur aufgeschmolzen wird und die Farben infolge des hohen Alkali- und Bleigehalts der Glasur starke Leuchtkraft besitzen. Auch wendet man auf dem Knochenporzellan die Malerei zwischen 2 Glasuren an (s. Segerporzellan), wodurch, verstärkt durch die hohe Durchscheinbarkeit des Scherbens, die Farben eine außerordentlich große Weichheit und Tiefe erhalten.

3. Segerporzellan und Abkömmlinge. Dem Segerporzellan diente als Vorbild das in Japan hergestellte vielfarbig mit Scharffeuerglasuren und Überglasurmalerei versehene hochtransparente und deshalb hochwertige Weichporzellan, das infolge seiner niederen Glattbrandtemperatur erheblich dekorationsfähiger ist als das europäische Hartporzellan.

Bei der Untersuchung ungebrannter japanischer Porzellanmassen stellte SEGER fest, daß deren Tonsubstanz einen erheblich höheren Alkaligehalt, aber niedrigeren Wassergehalt besitzt, als den europäischen Kaolinen eigen ist. Während das tonige Bindemittel der letzteren im Mittel 1,75% Alkali enthält, steigt der Alkaligehalt in der Tonsubstanz der japanischen Porzellane auf 5,76 bis 7,12%. Darnach muß man annehmen, daß sich die Beschaffenheit der Tonsubstanz entweder derjenigen nähert, welche in den stark plastischen Tonen das Bindemittel bildet, oder daß die japanischen Porzellanmassen als Flußmittel eine Feldspatabart oder ein anderes kalihaltiges Mineral enthalten, welches wie die Tonsubstanz beim Aufschließen mit Schwefelsäure gelöst wird. Nimmt man an, um die Massen miteinander vergleichen zu können, daß nur 1,75% Alkali wie in den europäischen so auch in den japanischen Massen der Tonsubstanz angehören, und berechnet man den Überschuß des Alkalis auf Feldspat, so ergibt sich, daß das durch die rationelle Analyse gefundene Verhältnis von in Schwefelsäure Löslichem zu Quarz und zu Feldspat in den japanischen Massen:

	I	II	III
In Schwefelsäure Lösliches	32,29%	49,44%	46,34%
Quarz	40,91%	45,36%	41,52%
Feldspat	26,80%	5,20%	12,14%

sich berechnet, wie folgt:

	I	II	III	im Mittel
Tonsubstanz	24,56%	30,90%	34,79%	30%
Quarz	40,91%	45,36%	41,52%	43%
Feldspat	34,53%	23,74%	23,69%	27%

Während hiernach der Feldspatgehalt in den japanischen Massen ebenso stark schwankt wie in den europäischen, zeigen die japanischen Massen aber einen erheblich höheren Quarz- und einen niedrigeren Tonsubstanzgehalt; trotzdem besitzen sie eine viel größere Bildsamkeit als die weit tonsubstanzreicheren europäischen Hartporzellane, brennen aber infolge ihres größeren Flußmittelgehalts bei erheblich niedrigerer Brenntemperatur gar als die letzteren. Der vermehrte Alkaligehalt der ostasiatischen Massen ist indessen nicht in der Tonsubstanz enthalten, sondern, wie VOGT (Recherches sur les porcelaines chinoises, Paris 1900) nachgewiesen hat, einem Gehalt an Glimmer zuzuschreiben, der beim Aufkochen mit Schwefelsäure mitaufgeschlossen wird. SEGER, welcher darauf hinweist, es könne in den Massen ein durch Schwefelsäure aufschließbares kalihaltiges Mineral vorhanden sein, hat dieses Mineral analytisch nicht ermittelt, VOGT hat es dagegen als Kaliglimmer von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ nachgewiesen, und er gibt den Befund der rationellen Analyse einiger chinesischer Porzellane demgemäß, wie folgt, an:

	Masse I	II	III	IV
Tonsubstanz	30,08	22,51	23,5	31,8
Quarz	30,68	34,69	28,0	30,8
Feldspat	14,82	16,49	25,0	19,4
Glimmer	24,49	26,56	23,5	18,0
	100,07	100,25	100,0	100,0

Da der Glimmer in feiner Mahlung plastische Eigenschaften annimmt, so erklärt sich auch die trotz des niedrigen Tonsubstanzgehalts von SEGER beobachtete größere Bildsamkeit der Massen.

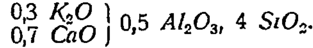
Herstellung der Masse. Um ein den japanischen Massen gleichartig zusammengesetztes Porzellan aus europäischen Rohstoffen herstellen zu können, reichte die Bildsamkeit unserer einheimischen Kaoline nicht aus. SEGER zog daher die hochbildsamen weiß brennnenden Steinguttone zur Herstellung des neuen Porzellans heran und wählte nach längeren Vorversuchen eine dem japanischen Vorbild ähnliche Masse von der Zusammensetzung: 25% Tonsubstanz, 45% Quarz, 30% Feldspat. Unter Benutzung von Löthainer Steingutton (81% Tonsubstanz, 19% Sand), Sennewitzer Kaolin (65% Tonsubstanz, 35% Sand) und Zettlitzer Kaolin (97% Tonsubstanz, 3% Sand) stellt er folgende Versätze her:

	I	II	III
Löthainer Ton	31,0	15,5	15,5
Sennewitzer Kaolin	—	19,0	—
Zettlitzer Kaolin	—	—	13,0
Sand von Hohenbocka	39,0	35,5	41,5
Roerstrand-Feldspat	30,0	30,0	30,0

Das unter der Bezeichnung Segerporzellan von der Berliner Manufaktur 1880 in den Handel gebrachte Erzeugnis zeigte ganz die Eigenschaften des japanischen Vorbildes: eine geringe Schwindung von 10% linear und trotz niedriger Brenntemperatur zwischen SK 8 und 10 eine große Durchscheinbarkeit, dabei in reduzierendem Feuer eine weiße, im oxydierenden Feuer eine weißgelbliche elfenbeinartige Brennfarbe. Wegen seines hohen Quarzgehalts ist es gegen Stoß und

schroffe Temperaturschwankungen empfindlicher als das Hartporzellan. Da es dem Hartporzellan wegen seiner vielseitigeren Dekorationsfähigkeit und leichter herzustellenden Verzierungen mit Unterglasurmalerei und farbigen Glasuren überlegen ist, so ist es als Luxusporzellan zu werten. Von obigen Massen ist die mit Zettlitzer Kaolin hergestellte Masse III als die edelste zu bezeichnen; sie hat eine etwas geringere Plastizität als die erste Masse, ist daher beim Trocknen weniger empfindlich und zeigt die hellste Brennfarbe und die größte Durchscheinbarkeit. In der Regel wurde die Masse I von SEGER benutzt.

Die Glasur des Segerporzellans ist eine Erd- oder Feldspatglasur; sie ist alkalireicher und kieselsäureärmer als die des Hartporzellans und entspricht der Zusammensetzung von SK 4:



$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}5\ Al_2O_3,\ 4\ SiO_2.$$

Versatz: 167,1 *g* Feldspat, 70,0 *g* Marmor, 51,8 *g* Zettlitzer Kaolin, 108,0 *g* Sand von Hohenbocka.

Aus dieser farblosen Glasur entwickelte SEGER eine große Anzahl von farbigen Glasuren, indem er molekular 0,1 – 0,2 des CaO-Gehalts durch äquivalente Mengen von CuO, CoO, NiO, UO_3 und MnO_2 bzw. 0,1 – 0,2 des Al_2O_3-Gehalts in gleicher Weise durch Fe_2O_3 und Cr_2O_3 ersetzte, im letzteren Fall unter Verringerung des Kaolins und Erhöhung des Sandgehalts. Auf diese Weise entstanden Glasuren von annähernd demselben Schmelzpunkt.

Um die Farbtöne zu wechseln, werden die Glasuren miteinander und mit farbloser Glasur im Verhältnis von 1 : 1 oder 1 : 3 vermischt. Charakteristisch für Segerporzellan ist die gelbe Uranglasur, die grüne Kupfer- (Seladon-) Glasur (das Seladon der chinesischen Porzellane ist eine Eisenglasur), die violettbraune Manganglasur, die pinkrote Glasur und die rote und geflammte Kupferoxydulglasur. Die Pinkglasuren werden aus einer Mischung von 10 *Gew.-Tl.* Pink I und 90 *Gew.-Tl.* der farblosen Glasur für Dunkelrot und unter Zusatz von 6 *Gew.-Tl.* Pink II zu 94 *Gew.-Tl.* farbloser Glasur für Hellrot hergestellt. Die verwendeten Pinkfarbkörper werden durch Ausglühen von:

	Pink I	Pink II
Zinnoxyd	50 *Gew.-Tl.*	50 *Gew.-Tl.*
Marmor	25 „	36 „
Quarz	18 „	- „
Kaliumbichromat	3 „	4 „
Borax	4 „	— „

in oxydierendem Feuer bei SK 8 – 10, Mahlen und Auswaschen erhalten. Will man mehrere Glasuren nebeneinander auf demselben Stück verwenden, so werden Teile der angetrockneten Glasur ausgekratzt und mit andersfarbiger Glasur versehen (sog. „eingelegte" Glasuren). Durch Überspritzen mit andersfarbiger Glasur in verschiedener Stärke erhält man mannigfaltige Schattierungen. Auch Crackglasuren und Laufglasuren, ebenso Krystallglasuren, obwohl SEGER selbst letztere noch nicht benutzte, weist das Segerporzellan in großer Zahl auf. Die vorstehenden Glasuren werden mit Ausnahme der vom *Schmelzp.* des SK 010 bis annähernd SK 1 reichenden Zeit, während welcher zur Zerstörung etwaiger schwefelsaurer Salze in der Glasur oder im Scherben stark reduziert wird, durchweg in oxydierendem Feuer mit 4 – 6% Sauerstoffüberschuß gebrannt. Nach dem Niederschmelzen von SK 4 übt eine gelegentlich rauchige Flamme keinen schädlichen Einfluß auf die Farben mehr aus.

Besonderes Interesse verdienen die zuerst von SEGER 1881 hergestellten Kupferoxydulglasuren, welche bis dahin nur das chinesische Porzellan aufzuweisen hatte. Wenn auch vorher SALVÉTAT, DECK und BÜNZLI (Krummnußbaum) versuchsweise schon einige Stücke hergestellt hatten, so war SEGER unbestritten der erste, der die Technik des Kupferoxydulrots mit Sicherheit beherrschte und eine wirkliche Fabrikation darauf zu begründen vermochte. Die Analyse dieser als „Chinesischrot" oder „Chinarot" bezeichneten Originalglasuren (französisch Rouge sang de boeuf oder rouge flammé) zeigte nach SEGER folgende Zusammensetzung: 71,07% SiO_2, 3,24% Al_2O_3, 1,40% Fe_2O_3, 9,20% CaO, 1,75% MgO, 4,15% PbO, 0,92% CuO, 8,11% K_2O, Spur SnO_2.

Während LAUTH (La Manufacture nationale de Sèvres, Paris 1889, 238) in seiner Veröffentlichung vom Jahre 1889 annimmt, daß der Farbkörper dieser Glasuren metallisches Kupfer sei, zu dem das in die Glasur eingeführte Kupferoxyd bei Anwesenheit von Zinnoxyd reduziert wird, wies SEGER (Ges. Schriften, S. 593 ff.) nach, daß das Kupferoxydul als Farbkörper zu betrachten ist. Für das Segerporzellan erwiesen sich die folgenden Glasurmischungen unter dem Gesichtspunkte, gut schmelzbar zu sein und keine Haarrisse zu erhalten, als die geeigneten:

Dunkelrote chinesische Glasur	Weiße Porzellanglasur	75,00 Tl.	
	Kupferoxyd	0,15 „	im Reduktionsfeuer zusammengefrittet.
	Zinnoxyd	1,00 „	
	Eisenoxyd	0,50 „	
	Barytglasur $\left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}5\ BaO \end{matrix}\right\} 2{,}5\ SiO_2 \cdot 0{,}5\ B_2O_3$	23,35 „	
Hellrote chinesische Glasur	Weiße Porzellanglasur	70,00 Tl.	
	Zettlitzer Kaolin	5,00 „	
	Kupferoxyd	0,5 – 1 „	im Reduktionsfeuer zusammengefrittet.
	Zinnoxyd	2,0 „	
	Barytglasur $\left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}5\ BaO \end{matrix}\right\} 2{,}5\ SiO_2 \cdot 0{,}5\ B_2O_3$	22,0 „	

Blau irisierende chinesische Glasur	Weiße Porzellanglasur	70,00 Tl.	
	Zettlitzer Kaolin	5,0 „	
	Kupferoxyd	1,0 „	im Reduktionsfeuer zusammengefrittet.
	Zinnoxyd	2,0 „	
	Eisenoxyd	1,0 „	
	Barytglasur $\left.\begin{matrix}0{,}5\,Na_2O\\0{,}5\,BaO\end{matrix}\right\}$ $2{,}5\,SiO_2 \cdot 0{,}5\,B_2O_3$	21,0 „	

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die weniger kupferoxydulhaltigen Glasuren immer die dunkleren Färbungen, weil durchsichtig, geben, daß dagegen die kupferreicheren von hellerer, opaker Farbe erscheinen. Der Zusatz der leichtschmelzbaren Steingutglasur bezweckt, den Punkt, bei welchem die Glasur frittet, d. h. dicht wird, herabzusetzen. Bei einem Gehalt von 0,5% Kupferoxyd in 100 *Gew.-Tl.* geschmolzener Glasur ist die rote Glasur opak; durchsichtige rote, dem Goldrubin ähnliche Farbentöne gibt ein Gehalt von 0,1–0,15% Kupferoxyd. Da durch die kräftige Reduktion der Flamme das Kupferoxyd beim Brennen zu metallischem Kupfer reduziert wird, muß für eine Zurückverwandlung in Kupferoxydul Sorge getragen werden. Dies wird durch zeitweilig oxydierendes Brennen erreicht. Um hierin aber nicht allein vom Sauerstoffgehalt der Luft abhängig zu sein, setzte Seger der Glasur eine gewisse Menge Zinnoxyd bzw. Eisenoxyd hinzu. Diese Metalloxyde werden durch die reduzierende Flamme zunächst in Eisenoxydul bzw. Zinnoxydul übergeführt; es erfolgt aber schnell wieder eine Rückbildung in die höhere Oxydstufe und dadurch eine oxydierende Einwirkung auf das metallische Kupfer. Von besonderer Wichtigkeit für die Entstehung der roten Glasuren ist die richtige Leitung des Brennprozesses. Dieser wird so geführt, daß im Vorfeuer zunächst oxydierend gebrannt wird; zeigt der Ofenraum dunkle Rotglut, so wird möglichst viel und anhaltend Rauch im Ofen erzeugt bis zum *Schmelzp.* von SK 010 (Silberschmelzhitze); alsdann wird bis SK 05 (Goldschmelzhitze) in Zwischenräumen von je 15′ 1–2′ oxydierend gebrannt. Bei dieser Temperatur hat sich die Glasur schon zu einer dichten, etwas glänzenden Schicht umgebildet, und es wird nun oxydierend bis zum *Schmelzp.* von SK 4 gebrannt, damit die anderen Glasuren nicht leiden. Hierauf kann weiter mit oxydierender oder auch mit reduzierender Flamme gebrannt werden. Durch genaues Einhalten dieser Brennvorschrift gelang es Seger sogar, die sehr empfindlichen gelben Uranglasuren und die Pinkglasuren, die oxydierendes Feuer verlangen, gleichzeitig mit Oxydulglasur in demselben Feuerraum herzustellen. Das Brennen des Segerporzellans erfolgt mit Holz. Blaue Anlauffarben erhält man dadurch, daß man die gebrannten, mit Kupferoxydulglasur versehenen Geschirre nochmals mit einer dünnen Schicht der Steingutbarytglasur überzieht und sie einem zweiten Glattbrand von etwas geringerer Stärke aussetzt.

Ebenso vielseitig wie die Verwendung der farbigen Glasuren ist die Verzierung durch Unterglasurfarben; begünstigt durch die niedere Glattbrandtemperatur und das vorherrschend oxydierende Feuer können fast alle Farben verwendet werden, die der Steingut-Unterglasurmalerei eigentümlich sind. Um sie gegen die Einwirkung der schmelzenden Glasur widerstandsfähiger zu machen, werden die Steingut-Unterglasurfarben (s. Bd. IV, 831) mit 33,3% Porzellanmasse versetzt. Auch die Technik der Rotmalerei unter der Glasur wurde von Seger ausgebildet durch Benutzung einer aus 7,5 *Gew.-Tl.* Kupferoxyd, 10,0 *Gew.-Tl.* Zinnoxyd, 82,5 *Gew.-Tl.* Barytglasur hergestellten, in reduzierendem Feuer gefritteten Farbe.

Eine noch größere Leuchtkraft der Farben weist die Malerei zwischen 2 Glasuren auf. Während die gewöhnliche Unterglasurmalerei auf den verglühten Scherben aufgetragen und unter der Scharffeuerglasur eingebrannt wird, wird bei der Malerei zwischen zwei Glasuren das Porzellan zunächst mit farbloser Glasur glatt gebrannt und darauf mit Unterglasurmalerei versehen. Nachdem diese bei schwacher Rotglut angefrittet ist, wird das Gefäß mit einer leichtflüssigen Steingutglasur überzogen und dann nochmals bei Silberschmelzhitze (SK 010) gebrannt; die Wirkung ist eine der Steingut-Unterglasurmalerei ähnliche.

Dem japanischen Vorbilde entsprechend wurden auch die Überglasurtechniken mittels Überglasurfarben und durchsichtigen und undurchsichtigen Emails ausgebildet. Ausgangspunkt waren die japanischen Farben und Emails, deren Zusammensetzung nach Seger folgende ist:

	Rot von Kagosima (Kagarot)	Rot von Arita (Hizenrot)	Glaspulver von Arita	Grüne Porzellanfarbe von Arita	Blaue Porzellanfarbe von Arita
Kieselsäure	28,90	38,95	47,25	37,76	34,84
Bleioxyd	47,00	39,29	45,07	46,81	45,92
Tonerde	1,21	1,36	1,18 (Tonerde + Eisenoxyd)	0,76 (Tonerde + Eisenoxyd)	1,22 (Tonerde + Eisenoxyd)
Eisenoxyd	11,16	10,23			
Kali	3,38	4,03 (Kali + Natron)	5,65	4,77	5,58
Natron	1,77		0,13	0,62	0,30
Glühverlust	6,52	6,88	0,72	4,77	9,27
Kobaltoxyd	–	–	–	–	2,79
Kupferoxyd	–	–	–	4,27	–

Das Kagarot wird durch Schmelzen von 29 Tl. Sand, 49 Tl. Mennige, 7,7 Tl. kohlensaurem Kalium oder 11,1 Tl. Kalisalpeter erhalten. Mit 88 *Gew.-Tl.* der feingemahlenen Fritte werden 12 *Gew.-Tl.* Eisenoxyd vermahlen. Das Rot erfordert eine sehr niedrige, nicht wesentlich über Glanzgoldfeuer liegende Temperatur zum Einbrennen.

Da die japanischen Emails aus sehr weichem, leicht verwitterbarem Bleiglase bestehen, außerdem nur auf sehr schwach gebranntem Porzellan haltbar sind, wurde für die Herstellung dieser hoch-

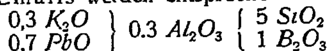
aufliegenden farbigen Gläser von SEGER eine den Steingutglasuren ähnliche. Zusammensetzung mit einer Baryt-Borsäure-Silicat-Fritte von der Formel gewählt: $\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ BaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}4\ SiO_2\\2\ B_2O_3\end{matrix}\right.$

Versatz: 49,3 *Gew.-Tl.* Bariumcarbonat, 95,5 *Gew.-Tl.* krystallisierter Borax, 38,7 *Gew.-Tl.* Zettl. Kaolin, 102,0 *Gew.-Tl.* Sand von Hohenbocka, 62,0 *Gew.-Tl.* krystallisierte Borsäure. Nach dem Schmelzen werden noch 0,5 *Mol.* Bleioxyd, d. h. 22,5% Bleiweiß, zugesetzt.

Farbige Emails erhält man durch Einführen von farbigen Metalloxyden (*MO*) an Stelle äquivalenter Mengen von Natron und Baryt; demnach ergibt sich die Zusammensetzung der farbigen Gläser entsprechend folgender Formel: $\left.\begin{matrix}0{,}33\ Na_2O\\0{,}33\ BaO\\0{,}33\ MO\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}4\ SiO_2\\2\ B_2O_3\end{matrix}\right.$

Versatz: 32,8 *g* Bariumcarbonat, 63,6 *g* krystallisierter Borax, 38,7 *g* Zettlitzer Kaolin, 102,0 *g* Sand. Er wird für die verschiedenen Farben geschmolzen mit 13,3 *g* Eisenoxyd, 13,2 *g* Kupferoxyd, 12,7 *g* Manganoxydoxydul, 12,5 *g* Nickeloxyd, 13,8 *g* Kobaltoxydul, 12,8 *g* Chromoxyd, 37,5 *g* Uranoxyd. Der zerkleinerten Fritte werden beim Mahlen noch je 22,5 *g* Bleiweiß zugesetzt.

Die undurchsichtigen Emails werden entsprechend der Formel:



$$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}7\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

geschmolzen aus 23,6 *g* Feldspat, 79,5 *g* Mennige, 96,0 *g* Sand von Hohenbocka und 62,0 *g* krystallisierter Borsäure. Der zerkleinerten Fritte werden beim Mahlen je 10% Unterglasurfarbe zugesetzt.

Die Emails werden in der Muffel bei etwa SK 010 aufgeschmolzen. Neben vorstehenden Überdekorationsmitteln werden wie beim Hartporzellan auch Edelmetalle und die gewöhnlichen Überglasuren angewendet.

Diese neuen SEGERschen Techniken sind später auch auf das Steinzeug, namentlich von PUKALL auf das Feinsteinzeug übernommen und haben andererseits auch HEINECKE (*Sprechsaal* **1903**, S. 1763) angeregt zu Versuchen, Weichporzellan herzustellen ohne plastischen Ton. Dies führte zu dem Neuen Frittenporzellan der Berliner Manufaktur.

Berechnet man aus der Zusammensetzung des Segerporzellans seine molekulare Zusammensetzung, so ergibt sich folgendes Bild:

25% Tonsubstanz, molekular	–	$0{,}0965\ Al_2O_3 \cdot 0{,}1930\ SiO_2$	
45% Quarz . . . „	–	– $0{,}75$ „	
30% Feldspat . . „	$0{,}0538\ K_2O \cdot 0{,}0538\ Al_2O_3 \cdot 0{,}3228$ „		
	$0{,}0538\ K_2O \cdot 0{,}1503\ Al_2O_3 \cdot 1{,}2658\ SiO_2$,	d. i. $1\ RO : 2{,}79\ Al_2O_3 : 23{,}52\ SiO_2$	

Eliminiert man aus dem Feldspat die Tonerde und die doppelte Menge Kieselsäure, also $0{,}0538\ Al_2O_3 \cdot 0{,}1076\ SiO_2$, so kann man in der Porzellanmasse den Tonsubstanzgehalt in entsprechender Menge erhöhen und erhält eine Masse von der gleichen molekularen Zusammensetzung, wenn man an Stelle des Feldspats eine Fritte von der molekularen Zusammensetzung:

$$0{,}0538\ RO : 0{,}2152\ SiO_2 = RO : 4\ SiO_2$$

einführt. Dadurch erhöht sich aber der Tonsubstanzgehalt der neuen Masse von 25% auf 38,92% Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, gelangte HEINECKE auf Grundlage der SEGERschen Masse zu einem Frittenporzellan unter Verwendung folgender Fritten:

$K_2O \cdot CaO \cdot 6\ SiO_2$; $K_2O \cdot 2\ CaO \cdot 9\ SiO_2$; $K_2O \cdot 2\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 18\ SiO_2$; $K_2O \cdot 3\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 24\ SiO_2$.

Nur diejenigen mit hohem Tonerdegehalt waren indessen brauchbar, weil sie sich beim Naßmahlen nicht zersetzten. Die mit diesen Fritten hergestellten Porzellanmassen haben folgende molekulare Zusammensetzung:

$1\ RO : 2{,}4\ Al_2O_3 : 16\ SiO_2$; $1\ RO : 3\ Al_2O_3 : 18\ SiO_2$; $1\ RO : 3\ Al_2O_3 : 21\ SiO_2$; $1\ RO : 2\ Al_2O_3 : 24\ SiO_2$.

Letztere mit 30% Zettlitzer Kaolin als Bindemittel hergestellte Masse ist sehr kurz, eignet sich aber als Gießmasse. Die Frittenmassen haben die unangenehme Eigenschaft, „wabbelig"[1] zu werden infolge Zersetzung der Fritten und Auslaugung von Alkali bei feiner Mahlung. Diese Elektrolyte wirken auf die Masse bekanntlich verflüssigend. Trotz der durch das Schmelzen und Mahlen der zähflüssigen Fritten verursachten hohen Kosten ist das von HEINECKE hergestellte Frittenporzellan nicht über die molekulare Zusammensetzung des Segerporzellans hinausgewachsen:

Segerporzellan, molekular . . . . . . $1\ RO : 2{,}79\ Al_2O_3 : 23{,}52\ SiO_2$
Neues Weichporzellan, molekular . . $1\ RO : 2\ Al_2O_3 : 24\ SiO_2$

Da die Fritten der Masse eine besondere Originalität nicht zu geben vermochten, wäre man durch Erhöhung des Kaolingehaltes unter Verzicht auf den plastischen Ton einfacher zu einem neuen Weichporzellan gekommen, wie es in dem neueren französischen Weichporzellan schon vorlag (vgl. u.). Im übrigen ist die Dekorationsfähigkeit der neuen Masse die gleiche wie die des Segerporzellans.

Weichporzellan der Berliner Manufaktur für Wandplatten. Für Wandplatten ist von der Berliner Manufaktur die Biskuitporzellanmasse von HECHT (s. unter Parian und Biskuitporzellan, S. 128) eingeführt, aus welcher unter anderm die von A. KIPS gemachten großen Wandgemälde der Manufaktur von 20 und mehr m^2 Fläche für die Ausstellungen (*Tonind.-Ztg.* **1894**, 246; **1896**, 646; **1901**, 1448) in Chikago, Berlin, Paris u. s. w. hergestellt sind. Da diese Masse sehr quarzarm ist, sind die aus ihr hydraulisch gepreßten Porzellanfliesen frei von der Sprödigkeit der quarzhaltigen Porzellane

[1] Eine zwar vulgäre, aber treffende Bezeichnung HEINECKES für das Zerlaufen der Formmasse infolge Verflüssigung durch Soda.

und können ohne Gefahr des Zerspringens nach dem Glattbrande 2–3maligen Muffelbränden ausgesetzt werden. Dieses feldspatreiche Weichporzellan enthält

30% Zettlitzer Kaolin
10% Sand von Hohenbocka
60% Feldspat
$\Big\} = 1\,RO : 2{,}075\,Al_2O_3 : 9{,}7\,SiO_2$

Für die Formgebung auf der Töpferscheibe setzt man ev. noch 10% fetten Löthainer Ton mit 75% Tonsubstanzgehalt und 25% Feldspatgehalt zu. Die Zusammensetzung der Masse ist alsdann:

34,10% Tonsubstanz
11,36% Quarz
54,54% Feldspat
$\Big\}$ oder molekular $1\,RO : 2{,}34\,Al_2O_3 : 10{,}61\,SiO_2$

Die bei SK 8 glattbrennende Masse trägt alle Scharffeuer- und Muffelglasuren des Segerporzellans; ihre Gesamtschwindung beträgt 10%. Für die Plattenfabrikation eignet sich die Unterglasurmalerei zwischen 2 Glasuren, wobei als Überglasur eine leichtflüssige Steingutglasur von der Zusammensetzung:

$\left.\begin{matrix} 0{,}3\,CaO \\ 0{,}7\,PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}2\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 2{,}1\,SiO_2 \\ 0{,}4\,B_2O_3 \end{matrix}\right.$ verwendet wird.

4. Neuere französische Weichporzellane. Dieses kurz nach dem Segerporzellan herausgebrachte Sèvresporzellan[1] stammt aus dem Jahre 1884; es ist dem chinesischen Porzellan nachgebildet und bestand zuerst aus 44 *Gew.-Tl.* Kaolin und 56 *Gew.-Tl.* Pegmatit.

Die Glasur besteht aus einer Fritte von:

42,85 *Gew.-Tl.* Sand, 33,33 *Gew.-Tl.* Kreide, 23,82 *Gew.-Tl.* Glattscherben des neuen Porzellans; von dem Schmelzfluß werden für die Glasur verwendet: 70 *Gew.-Tl.* Fritte, 18 *Gew.-Tl.* Glattscherben und 12 *Gew.-Tl.* Drehereiabfälle der neuen Masse.

Da die Masse sich nicht für die Emaildekoration eignet, so ging man nach mehreren Zwischenversuchen zu einer Masse über von 40% Tonsubstanz, 24% Quarz, 36% Feldspat, oder molekular nach VOGT (Recherches sur les porcelains chinoises, S. 34):

$\left.\begin{matrix} 0{,}33\,K_2O \\ 0{,}48\,Na_2O \\ 0{,}19\,CaO \end{matrix}\right\}\ 2{,}72\,Al_2O_3 \cdot 14\,SiO_2$

Die Glasur wird hergestellt durch Zusammenmahlen von: 36 *Gew.-Tl.* Sand, 28 *Gew.-Tl.* Kreide, 51,5 *Gew.-Tl.* Glattscherben aus der neuen Porzellanmasse. Demnach enthalten 100 *Gew.-Tl.* geschmolzene Glasur 66,18% SiO_2, 14,55% Al_2O_3, 15,90% CaO, 3,55% Alkali.

Dies entspricht ungefähr der Formel: $\left.\begin{matrix} 0{,}06\,K_2O \\ 0{,}09\,Na_2O \\ 0{,}85\,CaO \end{matrix}\right\}\ 0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 4{,}21\,SiO_2$

Die farbigen Massen sind (*Sprechsaal* 1905, 124) aufgebaut auf einer weißen Masse aus 44 *Gew.-Tl.* Kaolin und 56 *Gew.-Tl.* Pegmatit.

Tiefblaue Masse. Es wird eine Fritte geschmolzen aus: 54 *Gew.-Tl.* Sand, 45 *Gew.-Tl.* Kaolin, 11 *Gew.-Tl.* Kobaltoxyd.

Unter Benutzung der feingemahlenen und ausgewaschenen Fritte wird die blaue Masse hergestellt aus: 45 *Gew.-Tl.* Kaolin, 57 *Gew.-Tl.* blauer Fritte, 71 *Gew.-Tl.* Drehereiabfällen der weißen Masse.

Blaugrüne Masse. Fritte: 30 *Gew.-Tl.* Sand, 220 *Gew.-Tl.* Kaolin, 7 *Gew.-Tl.* Kobaltchromat. Von der feingemahlenen und ausgewaschenen Fritte werden 43 *Gew.-Tl.* Kaolin, 55 *Gew.-Tl.* Fritte, 90 *Gew.-Tl.* Drehereiabfälle zur Herstellung der Masse benutzt.

Grüne Masse. Fritte: 30 *Gew.-Tl.* Sand, 25 *Gew.-Tl.* Kaolin, 75 *Gew.-Tl.* Pegmatit, 20 *Gew.-Tl.* Chromoxyd. Masse: 20 *Gew.-Tl.* Kaolin, 30 *Gew.-Tl.* Fritte, 85 *Gew.-Tl.* Drehereiabfälle.

Malvenfarbige Masse: 30 *Gew.-Tl.* Chromaluminat, 20 *Gew.-Tl.* Pegmatit, 100 *Gew.-Tl.* Drehereiabfälle.

Schwarze Masse. Fritte: 50 *Gew.-Tl.* Kaolin, 15 *Gew.-Tl.* Eisenchromat, 6 *Gew.-Tl.* Kobaltoxyd. Masse: 30 *Gew.-Tl.* Fritte, 75 *Gew.-Tl* Drehereiabfälle.

Um reine Farbtöne zu erhalten, werden die Metalloxyde und -salze in gefälltem Zustande verwendet.

Die Fabrikation und das Brennen, die Verwendung von farbigen Glasuren, von Unterglasurfarben, kupferroten, sog. geflammten Glasuren und Laufglasuren erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Segerporzellan.

5. Parian und Biskuitporzellan. Da der unglasierte Scherben des Hartporzellans hart und kreidig erscheint, scheidet er für die Herstellung von hochwertigerem Biskuitporzellan aus; denn seine Oberfläche entbehrt des matten Schimmers und läßt das Licht nicht tief genug eindringen. Das beste Biskuit liefern die feldspatreichen Massen bei Brenntemperaturen, in denen der Feldspat in halbgeschmolzenen Zustand übergeht, bzw. Frittenporzellan. Da gutes Biskuit

[1] LAUTH, Sur la fabrication de la porcelaine nouvelle; VOGT, La porcelaine, S. 233, sowie nach direkten Mitteilungen von VOGT.

in seiner Wirkung dem parischen Marmor ähneln soll, hat man es auch mit dem Namen „Parian" bezeichnet.

In Sèvres wird Frittenporzellan zur Herstellung von Reliefmasken bzw. das „Neue Porzellan" zur Herstellung von Biskuit benutzt. In England benutzt man Knochenporzellan auch als Biskuitmasse. In Kopenhagen und Deutschland verwendet man feldspatreiche Weichporzellane.

Nach eingehenden Versuchen mit folgenden Massen:

	1	2	3	4	5	6
Zettlitzer Kaolin	30	30	30	30	40	50%
Sand von Hohenbocka .	40	30	20	10	–	– %
Feldspat	30	40	50	60	60	50%

kam HECHT zu einer brauchbaren Masse von hoher Durchscheinbarkeit und geringer Schwindung, indem er der Masse 4 noch 10% Löthainer Ton zusetzte (s. vorstehend Porzellan für Wandbekleidungsplatten). Da die Masse bei zu starkem Brand etwas Fettglanz zeigt, wird sie kurze Zeit in einem Bade von:

7 *Vol.-Tl.* Wasser, 2,5 *Vol.-Tl.* Salzsäure, 0,5 *Vol.-Tl.* Flußsäure

geätzt; durch den Angriff der Säure entsteht auf der Oberfläche eine marmorartige Körnung. Die abgewaschenen Erzeugnisse werden in einer Muffel einige Zeit lang scharf getrocknet.

Wirtschaftliches. Feuerfeste Industrie (KEPPELER und NENSY, Die Bedeutung der feuerfesten Industrie im Wirtschaftsleben. Berlin 1920). Die Fabrikation der feuerfesten Erzeugnisse geht in Deutschland auf das Jahr 1859 zurück.

An Ton, gebrannt (Schamotte), Schamotte- und Dinasmörtel betrug die Ein- und Ausfuhr in *dz*:

	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1910 . .	227 405	175 000	1924 . . .	136 066	416 754	1928 . . .	656 038	813 652
1913 . .	478 911	440 274	1925 . . .	369 920	583 329	1929 . . .	637 984	855 621
1920 . .	129 000	270 756	1926 . . .	409 558	551 328	1930 . . .	414 529	817 632
1922 . . .	103 639	404 464	1927 . . .	583 726	705 493	1931 . . .	327 341[1]	576 185[2]
1923 . . .	51 570	467 002						

Jahr	Schmelztiegel, Muffeln, Kapseln, Röhren, Zylinder, Düsen, Hohlwaren außer Retorten, Platten und anderen Erzeugnissen, Schmelztiegeln aus Magnesiazement oder Speckstein		Feuerfeste Steine jeder Art (Schamotte-, Dinas-, Quarz-, Bauxit-, Magnesia-, Kohlenstoffsteine) bei einem Reingewicht des Stückes von weniger als 5 *kg*		Feuerfeste Steine jeder Art … von 5 *kg* oder darüber, andere als rechteckige ohne Rücksicht auf Stückgewicht	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1910	22 442	29 795	236 834	1 379 813	107 888	361 646
1913	22 185	29 955	294 707	1 700 002	114 869	1 320 593
1920	1 851	24 338	62 430	1 021 306	34 408	537 658
1922	1 624	27 591	143 240	1 079 608	59 787	597 776
1923	536	24 160	74 061	928 677	21 061	269 574
1924	3 283	17 823	57 703	579 511	24 007	347 152
1925	5 470	36 311	101 809	935 581	79 086	820 873
1926	4 443	63 536	73 767	1 022 399	71 322	921 314
1927	6 337	82 714	150 438	1 062 385	155 222	1 312 508
1928	11 843	137 671	122 186	1 452 799	159 341	1 726 034
1929	10 254	142 592	107 579	1 362 364	132 737	1 894 665
1930	7 712	169 745	60 126	1 266 832	90 966	2 621 636
1931	3 921	129 078[1]	34 315	1 585 823[2]	44 762	2 285 637[3]
	Pos. 725 *a*		Pos. 724 *a*		Pos. 724 *b*	

Bei den Ausfuhrziffern sind die Reparations-Sachlieferungen einbegriffen.

[1] Hauptabsatzländer: Frankreich (40 057 *dz*), Saargebiet (24 110 *dz*), Luxemburg (20 047 *dz*).

[2] Hauptabsatzländer: U. d. S. Sowjet-Rep. (874 179 *dz*), Frankreich (180 688 *dz*), Schweden (98 776 *dz*), Belgien (78 283 *dz*), Saargebiet (71 611 *dz*), Italien (50 717 *dz*).

[3] Hauptabsatzländer: U. d. S. Sowjet-Rep. (1 147 825 *dz*), Frankreich (256 844 *dz*), Belgien (180 697 *dz*), Saargebiet (131 740 *dz*), Luxemburg (105 483 *dz*), Niederlande (88 930 *dz*).

[1] Unter den einführenden Ländern steht die Tschechoslowakei mit 194 420 *dz* an erster Stelle, dann folgt Schweden mit 127 787 *dz*.

[2] Hauptabsatzländer: U. d. S. Sowjet-Rep. (103 402 *dz*), Niederlande (89 789 *dz*), Polen (80 865 *dz*), Frankreich (55 333 *dz*), Saargebiet (53 988 *dz*).

Deutsche Porzellanindustrie. Ein- und Ausfuhr in *dz*:
(Nach der amtlichen deutschen Statistik).

Jahr	Porzellan: Porzellanisolatoren für Telegraphen- u. Fernsprechleitungen		Tafelgeschirre und andere Waren aus weißem Porzellan		Tafelgeschirr, mehrfarbig		Ziergeräte, Luxusgegenstände		Andere Porzellanwaren	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1912 . .	278	73 016	3 109	26 538	6 699	337 751	853	64 633	291	18 577
1913 . .	129	96 861	1 700	22 812	6 927	352 155	804	71 758	245	36 838
1922 . .	542	61 220	776	11 599	564	254 596	40	19 464	48	17 563
1923 . .	127	59 071	277	5 000	245	331 440	37	21 106	4	17 235
1924 . .	126	69 638	552	5 912	998	382 571	162	26 674	130	17 289
1925 . .	200	65 521	641	15 651	1 185	375 665	177	30 153	49	21 904
1926 . .	536	58 895	583	16 964	990	395 375	192	30 450	38	23 205
1927 . .	69	67 238[1]	557	19 581	1 500	357 121[1]	242	28 857	73	22 687
1928 . .	364	61 349	797	23 234	2 301	325 896	309	25 451	66	18 967
1929 . .	180	85 238[2]	844	35 324[2]	3 397	311 255[2]	531	23 466[2]	46	39 098[2]
1930 . .	2	69 310[2]	796	24 859[2]	4 014	230 615[2]	373	22 327	119	35 733[2]
1931 . .	22	56 696[2]	436	21 065[2]	3 371	163 270[2]	287	16 965[2]	24	22 983[2]
	Pos. 733 *a*		Pos. 733 *b*		Pos. 733 *c*		Pos. 733 *d*		Pos. 733 *e*	

[1] 1927 einschließlich, Vorjahr ohne Reparations-Sachlieferungen.
[2] Einschließlich Reparationslieferungen.

Bedeutendste Aufnahmemärkte für deutsches Haushaltsporzellan im Jahre 1931. Hauptabsatzländer: *a)* für Waren nach Pos. 733 *a*: Schweiz 10 013, U. d. S. Sowjet-Rep. 6332, Frankreich 4099, Niederlande 4516, Argentinien 2361, Niederl.-Indien 2342, Großbritannien 2092, Belgien 2029. — *b)* für Waren nach Pos. 733 *b*: China 2753, Niederlande 2202, Großbritannien 2195, Schweiz 1793. Ver. Staaten von Amerika 1632, Frankreich 1383. — *c)* Für Waren nach Pos. 733 *c*: Niederlande 28 374, Ver. Staaten von Amerika 20 869, Schweiz 15 595, Frankreich 12 751, Italien 10 495, Dänemark 9765, Großbritannien 5840, Schweden 5218, Ägypten 3663, Irischer Freistaat 3664, Österreich 3064. — *d)* Für Waren nach Pos. 733 *d*: Großbritannien 4407, Ver. Staaten von Amerika 4194, Frankreich 2208, Italien 1113. — *e)* Für Waren nach Pos. 733 *e*: Niederlande 2970, Ver. Staaten von Amerika 2256, Großbritannien 2249, Schweiz 1981, Schweden 1006 (Die Zahlen beziehen sich auf die Ausfuhr in *dz*).

Deutsche Steingutindustrie. Ein- und Ausfuhr in *dz*:

Jahr	Steingut: einfarbig		mehrfarbig bemalt: Ziergefäße		mehrfarbig bemalt: Geschirre und andere Waren	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
1913	12 915	121 058	2928	6 455	1 862	190 455
1920	14 643	105 653	3175	—	5 505	—
1922	12 429	73 856	345	6 674	10 201	103 710
1923	487	92 534	32	4 132	270	109 923
1924	6 341	147 195	789	3 913	3 299	88 650
1925	23 510	150 708	587	5 123	5 549	110 097
1926	23 471	142 341	404	7 264	5 053	118 429
1927	43 277	139 135	1067	8 367	9 565	126 705
1928	56 980	131 619	1387	12 025	8 733	119 411
1929	42 967	150 832	1388	13 769	7 311	102 277
1930	27 560	155 265	1399	17 656	5 619	96 338
1931	21 144	155 257	730	10 858	2 557	72 096
	Pos. 730		Pos. 731 *a*		Pos. 731 *b*	

Bedeutendste Aufnahmemärkte für deutsches Steingut im Jahre 1931. Hauptabsatzländer. *a)* Für Waren nach Pos. 730: Großbritannien 21 895, Niederlande 21 517, Schweiz 12 648, Belgien 10 080, Dänemark 7922, Argentinien 6343, Schweden 6133, Frankreich 5729, Italien 4585, Österreich 3979, Ver. Staaten von Amerika 3849, Rumänien 3282, Spanien 2583. — *b)* Für Waren nach Pos. 731 *a*: Ver. Staaten von Amerika 3473, Großbritannien 2004, Niederlande 1296. — *c)* Für Waren nach Pos. 731 *b*: Großbritannien 12 780, Niederlande 12 461, Dänemark 10 116, Ver. Staaten von Amerika 6020, Schweden 4917, Schweiz 4691, Belgien 3994. (Die Zahlen beziehen sich auf die Ausfuhr in *dz*).

Literatur: BENISCHKE, Die Porzellanisolatoren. Berlin 1923. — BERDEL, Einfaches chemisches Praktikum. Coburg 1929. — BERGE, Keramisches Praktikum. Halle 1914. — C. BISCHOF, Die feuerfesten Tone. Leipzig 1895. — BOLLENBACH, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie. Halle 1928. —

Böttcher, Über die Verflüssigung des Tones durch Alkali. Dissertation. Dresden 1908. – Bourry, Traité des industries céramiques. Paris 1897. – W. Cohn, Das Auftreten des plastischen Zustandes. Berlin 1928. – Dienemann, Die nutzbaren Gesteine Deutschlands. Stuttgart 1928. – Doelter, Mineralchemie. Dresden 1917. – Dümmler, Handbuch der Ziegelfabrikation. Halle 1926 – Evans, Art and History of the Potting busines. Shelton 1846. – Granger-Keller, Die industrielle Keramik. Berlin 1908. – H. Hecht, Lehrbuch der Keramik. Berlin und Wien 1930. – Hegemann, Die Herstellung des Porzellans. Berlin 1904. – Heinecke, Neuere Öfen der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin. Berlin. – Hirsch, Bindeton. Berlin 1924. – Jürgel, Herstellung der Klinker. Berlin 1928. – G. Keppeler, Über die Bildsamkeit der Tone. Berlin 1927. – Derselbe, Zehn Jahre keramische Forschung. Berlin 1929. – Kerl, Handbuch der Tonwarenindustrie. Braunschweig 1907. – Kohl, Betriebskontrolle. Berlin 1929. – Kolbe, Geschichte der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin. Berlin 1863. – Lauth und Dutailly, La Manufacture nationale de Sèvres. Paris 1889. – Litinsky, Schamotte und Silica. Leipzig 1925. – Löser, Die Einführung des Tunnelofens in die Porzellanindustrie. Berlin 1907. – Ludowici, Stempelnamen römischer Töpfer, Urnengräber römischer Töpfer, Römische Ziegelgräber 1914. – Miehr, Überblick über die Tätigkeit der Wifa. Berlin 1928. – Neubert, Die Tonverflüssigung durch Alkali. Dissertation. Dresden 1913. – Notizblatt des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Tonwaren, Kalk und Zement. 1865–1914. Berlin. – Plenske, Über Mikrostruktur und Bildung des Porzellans. Dissertation. Aachen 1907. – Pukall, Keramisches Rechnen. Breslau 1921. – Rieke, Das Porzellan. Hannover 1928. – Rieke und Wiese, Die Anfärbemethode. Berlin 1928. – H. Rösler, Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. Dissertation. München 1902. – Ruff, Über die Herstellung feuerfester Gegenstände für Temperaturen über 2000°. Berlin 1914. – Schuen, Herstellung der Steinzeugröhren. Berlin 1928. – Schwarz, Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe. Braunschweig 1922. – Seger, Gesammelte Schriften. Berlin 1908. – Singer, Das Steinzeug. Braunschweig 1929. – Derselbe, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft. Braunschweig 1923. – Solon, History of old English porcelain. London 1903. – Spangenberg, Zur Kenntnis des Tongießens. Dissertation. Darmstadt 1910. – Starck, Die physikalisch-technischen Untersuchungen keramischer Kaoline. Leipzig 1922. – Täuber, Die Blumentopfherstellung. Berlin 1920. – Urbschat, Die Feinkeramik. Hütte-Berlin 1927. – Weiker, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Berlin 1924. – Wernicke, Die Fabrikation feuerfester Steine. Berlin 1921. – Wifa-Berichte des Bundes deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse aus Tonindustrie-Zeitung. Berlin. – Wolf-Becker, Johann Friedrich Boettger, der deutsche Erfinder des Porzellans. Berlin 1903. – Zimmermann, Zur Streitfrage über den Porzellanerfinder. Berlin 1912.

Zeitschriften: *Ber. Dtsch. keram. Ges.* Berlin. – Berichte der technisch-wissenschaftlichen Abteilung des Verbandes keramischer Gewerke. Bonn. – Brick and Clay Record. Chicago. – Communications from the Clay and Pottery Laboratory. Stoke-on-Trent. – Der Baumaterialienmarkt. Leipzig. – Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. Halle. – DIN-Normenblätter. Berlin. – Journal of the Amer. Cer. Society. Columbus (Ohio). – *Keram. Rdsch.* Berlin. – Keramisches Jahrbuch. Berlin 1909/10. – La Céramique. Paris. – *Silikat.* Coburg. – *Sprechsaal.* Coburg. – *Stahl u. Eisen.* Düsseldorf. – The Clayworker. London. – The Pottery-Gazette. London. – Transaktions Engl. Cer. Society. Stoke-on-Trent. – *Tonind-Ztg.* Berlin. – Transaktions of the Amer. Ceram. Society. Ohio. – Ziegelwelt. Halle. *H. Hecht.*

Toramin (Athenstädt und Redecker, Hemelingen bei Bremen), trichlorbutylmalonestersaures Ammonium, hergestellt nach *D. R. P.* 289 001, durch Verestern der Malonsäure mit Trichlorbutylalkohol und Überführen des sauren Esters in das NH_4-Salz. Pulver, leicht löslich in Wasser, angewendet bei Husten. Tabletten 0,1 *g*, Sirup. *Dohrn.*

Torf ist ein aus abgestorbenen Pflanzen durch einen eigentümlichen Vorgang, nämlich durch die Ulmifikation oder Vertorfung, entstandenes, in Berührung mit Luft braun oder schwarz gefärbtes, in grubenfeuchtem Zustande mehr oder minder weiches, sehr wasserreiches organisches Mineral, dessen eigentümliche Färbung auf seinem Gehalt an Ulmin (Bd. VI, 146) beruht. Diese von C. A. Weber stammende Definition ist jetzt allgemein anerkannt, ebenso seine Definition der Moore, die wie folgt lautet: Ein Moor ist eine Bildung der Erdoberfläche, die von Natur mit einer im entwässerten Zustande mindestens 20 *cm* dicken Humusschicht, die keine sichtbaren oder fühlbaren mineralischen Beimengungen enthält, bedeckt ist. Potonié hat eine eigene Terminologie aufgestellt. Er nennt den Torf als organogenes, brennbares Gestein einen Kaustobiolith. Moor ist der zum petrographischen Begriff des Torfes gehörige geographisch-geognostische. Man pflegt Bildungen, die über 40% Asche enthalten, nicht mehr als Torf anzusprechen.

Die **Entstehung der Moore** ist abhängig von klimatischen Bedingungen und örtlichen Verhältnissen. Die gemäßigte Zone weist diese Bedingungen – niederschlagsreich und kühl – besonders häufig auf, die zur Bildung von Mooren führen können, an Stellen, wo große örtliche Feuchtigkeit mit stagnierenden Wassermassen sich einfindet. Zwar sind neuerdings auch in den Tropen Moore gefunden worden (Keilhack), doch stehen diese relativ seltenen Bildungen in keinem Verhältnis zu

den mächtig ausgedehnten Mooren der gemäßigten Zone. Die tropischen und subtropischen Moore sind aber wichtig, weil wir in ihnen Wiederholungen der zu den Braunkohlen und Steinkohlenlagern führenden Erscheinungen sehen (Bd. **II**, 570, 639; LANG, *Braunkohle* **20**, 177, 369, 529, 753). Auch unsere Moorbildungen sind nicht gleichartig; es gibt verschiedene Arten. Wir verdanken besonders den Arbeiten C. A. WEBERS die Erkenntnis der Unterschiede der Moore und ihrer Genese. Ein Moor besteht aus einer ganzen Anzahl übereinandergelagerter Schichten, die den einzelnen Entwicklungsstadien entsprechen, die das Moor durchlaufen hat. Jedes solche Entwicklungsstadium entspricht bestimmten Pflanzenformationen, deren Aufeinanderfolge in einem gesetzmäßigen Zusammenhange steht mit dem jeweils vorhandenen Wasserstand und dem Mineralgehalt des den Pflanzen als Nährstoff dienenden Wassers.

Der Vorgang der Moorbildung kann heute so gut wie in früheren Jahrhunderten einsetzen, falls die örtlichen Bedingungen dafür vorhanden sind. Die Entstehung unserer Moore geht im allgemeinen zurück bis auf den Ausgang der Eiszeit. Als das letzte Inlandeis in den heutigen Moorgegenden zurückgewichen war, begann in den entstandenen flachen Mulden sich an mineralischen Bestandteilen reiches Wasser anzusammeln, dem eine spezifische Vegetation folgte, eine Vegetation, wie wir sie heute noch finden in Teichen, Seen und Sümpfen. Solche flachen, 6 *m* Tiefe nicht überschreitenden Wasserbecken wuchsen nach und nach vom Rande des Beckens aus zu, sie „verlandeten“, u. zw. trat zunächst das sog. Plankton auf, eine Flora und Fauna kleinster, im Wasser schwebender Organismen, denen nach und nach höher organisierte Pflanzen folgten. So wurde ein solcher Tümpel allmählich besiedelt von den vielgestaltigen Algen, den eigentlichen höheren Wasserpflanzen Myriophyllum, der bekannten Wasserpest (Elodea canadensis), Potamogetonarten, der Wasserschere (Stratiotes), den Seerosen (Nymphaea und Nuphar) und den Sumpfpflanzen (Phragmites, Carex, Butomus, Alisma, Sagittaria u. s. w.). In stetem Werden und Vergehen der Pflanzenwelt häuft sich Pflanzenleiche auf Pflanzenleiche. Neben der Pflanzenwelt hat sich eine reiche Tierwelt entwickelt, von der besonders das Heer der Insekten durch ständiges Benagen, Zerbeißen und Zerschneiden dazu beiträgt, daß die Pflanzenwelt einer schnellen Zerkleinerung entgegengeführt wird und günstiges Angriffsobjekt wird für die Bakterien und Pilze, welche die weitere Zersetzung der pflanzlichen Überreste besorgen. Zu diesen auf dem Boden zunächst zur Abscheidung gelangenden Massen kommen noch die tierischen Reste, Kot, Chitin und Kalkskelette. Es entsteht so mit der Zeit eine beträchtliche Anhäufung organischer Substanz auf dem Boden eines verlandenden Gewässers, für die wir die WEBERsche Bezeichnung „Mudde“ aufnehmen wollen. POTONIÉ hat in Fortführung seiner Terminologie für die Mudden die Bezeichnung „Sapropelite“ gebildet; er nennt schlammige Mudden Sapropele, gallertige Mudden Saprokolle und feste Mudden Saprodill. Die Mudde ist veränderlich zusammengesetzt. Durch Wellenschlag und Wind werden Ton und Sand eingebracht (Tonmudde, Sandmudde). Starke Einwehungen von Pollen (Birke, Erle, Kiefer, Eiche), deren Membran einer bakteriellen Zersetzung infolge ihrer besonderen chemischen Zusammensetzung widerstehen, führen zur Pollenmudde. Benachbart entstandener und nachträglich weitgehend zerkleinerter und eingewaschener Torf führt zur Bildung der Torfmudde. Durch Kalkabscheidung bildet sich in kalkreichen Gewässern die Kalkmudde (Wiesenkalk, Seekreide). Je mehr die organische Substanz in der Mudde sich anreichert, desto zähelastischer (wabbeliger) wird ihre Konsistenz. Sie wird leberartig und führt deshalb auch die Bezeichnung Lebermudde oder auch Lebertorf. Mit zunehmender Muddebildung wird das Gewässer immer seichter. Die Randvegetation der Sumpfgewächse, des Schilfes, der Seggen und Binsen, wird immer üppiger und der Gürtel, der das Gewässer umsäumt, dauernd breiter. Die starken Rhizomteile und festen Stengel sind weniger den Angriffen der Wassertiere ausgesetzt, so daß man späterhin in den an diesen Stellen entstandenen Torfen die pflanzlichen Reste wieder auffindet (Schilf- oder Phragmitestorf, Seggen- oder Carextorf), am Grunde untermischt mit der Mudde, wie sie sich zwischen der lebenden Vegetation sedimentiert hat. Die 3 Faktoren: Ablagerung der Mudde auf dem Boden des Gewässers, Bewachsen durch untergetauchte Wasserpflanzen und Schwimmpflanzen und Einwachsen der Sumpfgewächse vom Ufer aus, führen im Laufe der Zeit dazu, daß ein an Umfang stets wachsender Teil des Wasserbeckens bis an den Wasserspiegel von toten und lebenden Pflanzen erfüllt ist.

Nun sind die öcologischen Bedingungen gegeben für die Ansiedlung von Erlen und Weiden auf diesem jetzt dem Sumpfzustande sich nähernden Terrain. Später gesellen sich wohl noch Hasel und Eiche dazu: es entsteht der Erlenbruchwald (Hauptbestandteil: Alnus glutinosa, die Schwarzerle). Der hier entstehende Torf wird Bruchwaldtorf genannt. Der Bruchwaldtorf kann je nach den örtlichen Verhältnissen – gelegentlichen Überflutungen sind solche Erlenbrüche immer noch ausgesetzt – mit Schilf und Binsen durchmengt sein. Je weiter die Moorbildung nun voranschreitet, umsomehr verliert das Gewässer an mineralischen Bestandteilen; einerseits sind sie ihm entzogen in den mineralischen Bestandteilen der zu Boden sinkenden Tier- und Pflanzenleichen, zum anderen schließt die wasserundurchlässige Schicht jeder Art von Mudde den Zufluß nährstoffhaltigen Grundwassers ab. Es werden so in dem in der Entstehung begriffenen Moor die Ernährungsverhältnisse für die Pflanzenwelt immer ungünstiger. Dies macht sich besonders von dem Zeitpunkt an geltend, wenn durch die schichtenweise Aufhäufung von Generationen der Boden so stark aufgeschichtet wird, daß er schließlich über das Niveau des Seespiegels hinauswächst, wodurch dann das Herantreten des mineralsubstanzhaltigen Wassers gehemmt wird. Die atmosphärischen Niederschläge sind jetzt die alleinige Feuchtigkeitsquelle, die Formen mineralfreien Wassers (Schnee, Regen, Tau, Reif). Für den Bruchwald hören damit die Lebensbedingungen auf. Genügsame Bäume siedeln sich auf den Leichen der Erlen an, vor allem Föhre und Birke, den sog. Übergangswald bildend. Aber bald treten zwischen den Bäumen feuchte Stellen auf, die im Schatten des Waldes dauernd feucht bleiben und Sammelstellen nährstoffarmen Wassers bilden. Hier sind die Bedingungen gegeben, die dem Hochkommen der Torfmoose, der Sphagneen, günstig sind. An der Stelle, wo das wassergefüllte Moospolster den Stamm umschnürt, setzt Fäulnis ein, die mehr und mehr den Stamm durchnagt; der Stamm stürzt eines Tages zu Boden und fällt, langsam im Moor versinkend, einer mehr oder weniger starken Ver-

moderung anheim. Die im Boden noch steckenden Wurzelstöcke finden sich später in den Torfstichen wieder als die charakteristischen „Stubben". Dagegen sind die Stämme, die an der Oberfläche in seichtem Wasser liegend vermodern, seltener. So geht allmählich der ganze Wald zugrunde, vernichtet von den Torfmoosen (Sphagneen), die nun die unbeschränkte Herrschaft im Moor angetreten haben.

Die Sphagneen – in der Hauptsache Sphagnum cuspidatum, Sphagnum medium, Sphagnum teres und Sphagnum acutifolium – sind vom anatomischen wie physiologischen Standpunkt ihren vegetativen Bedingungen angepaßt. Sie sind außerordentlich anspruchslos in der Ernährung; ja nährstoffreiches Wasser führt zu ihrer Abtötung; ihr Bau ferner weist Besonderheiten auf, die es ihnen ermöglichen, riesige Wassermengen in sich aufzusaugen. Die eigentlichen lebenden Zellen sind nämlich zwischen ein Maschenwerk wesentlich größerer, toter Zellräume eingebettet (hyaline Zellen), die capillaraufgesaugtes Wasser führen und so zum Wasserspeicher werden (s. Abb. 49, S. 147). Da nun die einzelnen Pflänzchen, eng aneinanderwachsend, einen dichten Filz bilden, so entsteht eine große polsterförmige Masse, deren wasserhaltende Kraft dem 15–25fachen ihres Trockengewichts entspricht. So können vorübergehende Trockenperioden von größeren zusammenhängenden Torfmoosmassen überdauert werden, unter der Voraussetzung, daß die durchschnittliche Luftfeuchtigkeit und Niederschlagshöhe ausreichend ist. Ihre zu mächtigen Schichten aufwachsenden Massen bilden den „Sphagnumtorf".

So lagert nun über dem zugrundegegangenen Walde ein Sphagnumteppich, der, nach allen Seiten ausgreifend, immer höher wächst. Eingestreut finden sich in ihm die Rasenbinse (Scirpus caespitoses), das scheidige Wollgras (Eriophorum vaginatum), die Moosbeere (Vaccinium oxycoccos) und der fleischfressende Sonnentau (Drosera rotundifolia). An einzelnen Stellen, die schneller in die Höhe gewachsen und weniger feucht sind, siedelt sich die gemeine Heide an (Calluna vulgaris), im Westen Norddeutschlands die Glockenheide (Erica tetralix), die Krähenbeere (Empetrum nigrum), der wilde Rosmarin (Andromeda poliifolia), hie und da auch kümmerlich bleibende Birken und Föhren. Solche „Bülte" werden dann beim weiteren Wachsen der Sphagneen wieder überwuchert. Man findet sie als sog. Bultlagen im Torfprofil wieder, wo sie heute noch durch ihre dunklere Farbe und stärkere Zersetzung hervortreten.

Generation auf Generation schichtet sich das Sphagnummoos übereinander. So sind in jahrtausendelangem Wachstum mächtige Moosanhäufungen vor sich gegangen, die eine durchschnittliche Höhe von 3–8 *m* haben. Erst durch menschliche Eingriffe, vor allem durch die Entwässerung der Moore, ist der unbegrenzten Vegetation der Sphagnummoose jetzt eine Schranke gesetzt. Der so neuerdings hervorgerufene Wassermangel der Oberflächenschicht der Moore ermöglicht es auch anderen genügsamen Pflanzen, auf dem Moore Fuß zu fassen. Es tritt jetzt die eigentliche Heideflora mehr in Erscheinung mit dem Auftreten der Heide (Calluna vulgaris) und des Bindhalmes (Molinia coerulea); auch Bäume und Sträucher beginnen sich von neuem anzusiedeln, insbesondere wieder die anspruchsloseren Birken und Föhren. Dieser Wechsel im vegetativen Charakter der Moosflora hat nach WEBER schon früher einmal stattgefunden durch Einsetzen einer säkularen Trockenperiode. Auch damals wurde das weitere Wachstum der Sphagneen aufgehalten, und Heide und Wollgras begannen ihr Wachstum, hie und da untermischt von Föhren. Der angewachsene Moostorf aber starb infolge der Austrocknung ab, und eine starke Zersetzung trat ein, so daß eine strukturlose Masse entstand. Nur an den Stellen, an denen ehemals die Bülte wuchsen, sind durch die Untermischung mit Wollgrasfasern, Heidekraut, Holzresten diese noch erkenntlich. Nach Ablauf dieser säkularen Trockenperiode setzten erneut Niederschläge ein, so daß das Wachstum der Sphagnummoose von neuem beginnen konnte, das sich so lange fortsetzte, Schicht auf Schicht häufend, bis der Eingriff des Menschen durch Wasserentziehung die Lebensmöglichkeiten nahm. Diese letzte große Wachstumsperiode des Sphagnetums ist in den meisten Mooren an Profilen zu sehen; sie ist erkenntlich als eine hellere, wenig zersetzte Schicht (jüngerer Sphagnumtorf), welche deutlich absticht gegen die dunklere und stark zersetzte Schicht des älteren Sphagnumtorfes. Den Übergang zwischen diesen beiden Schichten bildet eine nur wenige *cm* starke Zone, der Grenzhorizont, der, stark durchsetzt mit Wollgras und Heidekrautresten, manchmal auch eine Lage Föhren- und Birkenstubben aufweisend, die Wirkung der säkularen Trockenperiode an dem Profil zum Ausdruck bringt.

Es ist auch klar, daß allgemeine Klimaänderungen, Strandverschiebungen, Heben und Senken der Landstriche und damit des Grundwasserstandes die gleiche Ablösung einer Pflanzengemeinschaft durch die den neuen Bedingungen besser angepaßte hervorrufen werden, wie sie der geschilderte Mooraufbau zeigt. In der Tat geht die neuere Auffassung dahin, daß dieser Mooraufbau in erster Linie durch die großen Klimaänderungen bedingt ist, und die geschilderten moorkundlichen Tatsachen sind zu den wesentlichen Stützen für die Erforschung der Klimate, die in den letzten Perioden der Erdgeschichte geherrscht haben, geworden (GEIKIE, BLYTT, SERNANDER, VON POST, SCHREIBER, GAMS, NORDHAGEN u. a. m.). Eine wertvolle Zusammenfassung der diesbezüglichen Forschungsergebnisse für Mitteleuropa, die gleichzeitig die Datierung vorgeschichtlicher Kulturperioden geben, findet man bei: H. GAMS und R. NORDHAGEN, Postglaziale Klimaänderungen und Erdkrustenbewegungen in Mitteleuropa (München, J. Lindauer 1923). Besonders wichtig für diese Erkenntnisse ist auch die Tatsache, daß das Moor die Pollen der in der Umgebung gewachsenen Pflanzen enthält, konserviert und uns so ein zutreffendes Bild der jeweiligen Vegetation überliefert (Pollenanalyse). Eine der neuesten Studien auf diesem Gebiete von allgemeiner Bedeutung ist KARL BERTSCHs Paläobotanische Monographie des Federseeriedes (Heft 103 von DIELS Bibliotheca Botanica, Stuttgart, Schweizerbart 1931).

Die Lagerung eines vollständig entwickelten Moores ergibt sich instruktiv aus einem Schema WEBERs. Es ist dabei auch zu beachten, daß häufig die Entwicklung des Moores nicht zu Ende gegangen ist. Man unterscheidet deshalb nach Entstehung, Zusammensetzung und Bau eines Moores: Hochmoore, Niedermoore und Übergangsmoore. Ein Hochmoor ist eine im wesentlichen von Torfmoosen (Sphagneen) aufgebaute Erdbildung, deren Oberfläche uhrglasförmig gewölbt ist und sich vom Grund-

wasserstand entfernt. Ein **Niedermoor** (genau gesagt **Niederungmoor**) ist ein von verschiedenen Sumpfpflanzen, Gräsern und auch Moosen Hypneen) gebildetes Gelände, dessen Oberfläche eben oder nach der Mitte zu leicht geneigt ist. Zwischen beiden in seiner Gestaltung steht das **Übergangsmoor**. Häufig wird (so von der Preuß. Geologischen Landesanstalt) auch Niedermoor und Übergangsmoor durch den Begriff **Flachmoor** zusammengefaßt. Aber auch in horizontaler Richtung kommt die Reihenfolge der Moorbildung, Niedermoor, Übergangsmoor, Hochmoor zum Ausdruck. Vom Ufer des verlandeten Sees wachsen die Niedermoorpflanzen in das Gewässer hinein; dahinter wächst die Übergangsflora, und dieser folgt das Hochmoor. In der dem See entgegengesetzten Richtung berührt das fortschreitende Moor mineralischen Untergrund, der gleichfalls die Bildung von Übergangsmoor



Abb. 44. Idealprofil eines Moores.

und Niedermoor hervorruft. Es wird so ein Hochmoor von einem Gürtel von Nieder- und Übergangsmooren umgeben, der aber an der Seeseite wesentlich breiter ist als auf der anderen Seite. Trifft das Hochmoor auf sterilen Sand, oder wächst es in einen auf Heidesand stehenden Föhrenwald hinein, so fehlt das Niedermoor. Die Moorbildung beginnt in diesem Falle beim Übergangsmoor. Beispiele der zuletzt geschilderten Fälle trifft man nicht selten in der norddeutschen Tiefebene an. Die angegebenen Beziehungen zwischen vertikaler und horizontaler Lagerung finden in der Abb. 44 ihre Erläuterung; diese zeigt einen Schnitt durch ein vollkommen entwickeltes Moor mit Andeutung der Vegetation, die für die einzelnen Moorbildungen charakteristisch ist.

Es muß noch beachtet werden, daß die Moorbildung mit der Versumpfung eines im nährstoffarmen Sand oder Gletscherton aufgewachsenen Birken- und Föhrenwalds und der Vernichtung des Waldes durch Sphagneen beginnen kann. Diese **Versumpfung** spielt neben der Verlandung eine ganz wesentliche Rolle am Beginne der Moorbildung. Sie tritt nach Paul in Oberdeutschland sogar in Vordergrund. Auch ist zu beachten, daß unmittelbar Hochmoorbildung etwa von einem durch Sphagneen verlandenden Heidetümpel ihren Ausgang nehmen kann. Ebenso auf schwerzersetzlichem, nur wenig Nährsalze abgebendem Gestein. In beiden Fällen müssen aber die klimatischen Bedingungen besonders günstig sein (hohe, möglichst gleichmäßige Feuchtigkeit).

	Wasser aus		
	Niedermoor	Übergangsmoor	Hochmoor
K_2O	0,140	0,388	0,139
Na_2O	0,821	0,912	0,653
CaO	15,000	8,560	0,960
MgO	0,504	0,448	0,120
MnO	0,108	0,108	0,048
SO_3	1,236	0,496	0,485
P_2O_5	0,128	0,228	0,120
Cl_2	0,141	0,064	0,099
SiO_2	2,493	0,972	0,660
Summe der Mineralstoffe	21,687	12,500	3,548
Organisches	3,92	1,92	1,79

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß in manchen Fällen Astmoose (Hypnum) torfbildend auftreten. Der **Hypnetumtorf** liegt dann, in Abweichung vom oben geschilderten Schema, in den Niedermoorbildungen, teilweise den Seggentorf ersetzend.

Die scharfen Unterschiede, die sich morphogenetisch aufweisen ließen, zwischen den 3 Moortypen haben ihre chemische Parallele, wie die folgenden Tabellen zeigen. Die erste, die von Ramann stammt, gibt den Gehalt von Mineralstoffen in *mg*, bezogen auf 100 *g* Wasser, an. Die zweite Tabelle von Fleischer zeigt die Wirkung des verschiedenartigen Wassers auf den Aschengehalt des Moors und auf dessen Zusammensetzung. So konnte Fleischer an Hand seiner unzähligen Analysen die gleiche Klassifikation geben wie die vorgeführte, ehe die geologisch-botanischen Einzelheiten bekannt waren.

Mittlere Zusammensetzung typischer Moorbodenarten nach FLEISCHER.

Es enthält	In 100 Tl. Trockensubstanz Stickstoff	Mineralstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure
1. Hochmoor	0,8	2,0	0,03	0,25	0,10
2. Übergangsmoor	2,0	5,0	0,10	1,00	0,20
3. Niedermoor	2,5	10,0	0,10	4,00	0,25

	1000 m^3 des natürlichen Bodens enthalten durchschnittlich *kg* Trockensubstanz	Stickstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure
1. Hochmoor	90 000	720	27	225	45
2. Übergangsmoor	180 000	3600	180	1 800	360
3. Niedermoor	250 000	6250	250	10 000	625

Alter der Moore und Vertorfungsvorgang. Entsprechend der gegebenen Schilderung beginnt die früheste Moorbildung, von interglazialen Moorbildungen, z. B. der bayrischen Schieferkohlen, abgesehen, mit dem Zurückweichen des letzten Inlandeises. Das Alter der ältesten Moorbildungen ist also auf rund 20 000 Jahre zu veranschlagen. Der Höhenzuwachs, der an jüngeren Schichten gemessen ist (manchmal bis 10 *mm* pro Jahr), ist nicht maßgebend. In ihm ist der mit der Vertorfung verbundene große Substanzverlust und das starke Zusammensacken der älteren Schichten sowie die langsame Aufschichtung in den Mudden nicht berücksichtigt. Das Wachstum der jüngeren Schichten des Hochmoortorfs beginnt etwa 1000 v. Chr. – Die Veränderungen, die die abgestorbenen Pflanzenmassen im Moore erfuhren, haben seit der Aufstellung der Theorie von FRANZ FISCHER und SCHRADER, nach der in erster Linie der Kohlenhydratanteil der Zersetzung anheimfalle, während der Ligninanteil unzersetzt bleibe (Bd. II, 570 u. 629; Bd. IX, 621), lebhaftes Interesse gefunden und sind vielfach studiert worden. Die diesbezügliche Literatur findet man bei W. FUCHS, Die Chemie der Kohle, Berlin 1931, vor allem S. 53 u. f. sowie 61 u. f. Alle Arbeiten ergeben mit fortschreitender Zersetzung Abfall des Kohlenhydratanteils und Ansteigen des nicht mit starken Säuren Hydrolysierbaren. Dies schließt eine Veränderung des Ligninwertes oder einen Zuwachs an Säureunlöslichem aus dem Celluloseabbau nicht aus, da der Stoffverlust nicht festgelegt ist. Noch nicht veröffentlichte Versuche des Verfassers zeigen, daß diese Einwände nicht zu Recht bestehen. Durch das ganze Hochmoor bleibt der Verlust an Kohlenhydrat dem gesamten Stoffverlust proportional. In der Zeit der Moorentstehung bleibt also der Ligninkomplex im wesentlichen unverändert. Dabei ist natürlich die saure Reaktion des Moores wesentlich. Für das Werden der Kohle ist aber wichtig, daß das Überlagern mit Sedimentschichten, die alkalische Sickerwässer geben, die weiteren Vorgänge stark beeinflußt (TAYLOR, *Fuel* 5, 195 [1925]; 6, 359 [1927]; 7, 230 [1928]).

Landwirtschaftliche Nutzung der Moore. Im Rahmen dieses Werkes interessiert uns in erster Linie das Moor als Lagerstätte des Torfes, des technisch verwertbaren organogenen Minerals. Aber die technische Verwertung des Torfes und die Art seiner Gewinnung ist eng verknüpft mit wichtigen landwirtschaftlichen Interessen, so daß wir immerhin auch die landwirtschaftlichen Methoden der Moornutzung kurz streifen müssen. Das oberste Ziel, auch für die Torftechnik, muß die Schaffung neuen Kulturbodens sein. Eine die landwirtschaftliche Nutzung des Geländes schädigende Torfgewinnung zu hindern, bezweckte schon das preußische Moorschutzgesetz vom 1. April 1913, das durch das entsprechende Gesetz vom 20. August 1923 ersetzt ist. Vgl. auch BIRK, KESSLER und BORCHARDT, Gesetze und Verordnungen zur Regelung der Brenntorfwirtschaft. Berlin, Verlag der Kohlenzeitung 1921.

Man unterscheidet Niedermoor- und Hochmoorkulturen. Das Niedermoor, das häufig schon im Naturzustande eine der Wiesenflora nahestehende Vegetation aufweist, wird zur Anlage von Wiesen benutzt, die bei richtiger Behandlung sehr gute Erfolge aufweisen. Um Ackerkultur zu treiben, benutzte man früher die RIMPAUsche Moordamm- oder Deckkultur mittels grobkörnigen Sandes. In neuerer Zeit hat man es aber gelernt, ohne Dämme und Sanddeckung, allein durch geeignete Wasserstandshaltung und Düngung hervorragende Erfolge mit Ackerkulturen und Gemüsebau auf Niedermoor zu erzielen. Ein Niedermoor stark oder gar ganz bis auf den mineralischen Untergrund abzutorfen, um dann auf diesem Ackerkultur zu treiben, ist selten möglich, da eine rationelle Entwässerung der Niedermoore

meist nicht durchführbar ist. Meist muß der Torf unter Wasser gefördert werden. Es entstehen für jede Nutzung, selbst für Fischzucht, unbrauchbare Wassertümpel. Das führt zur Zerstörung landwirtschaftlich nutzbaren Geländes, die vermieden werden sollte.

Die Hochmoorkultivierung wurde ursprünglich durch Abbrennen der Mooroberfläche eingeleitet (die sog. Brandkultur). Es entsteht durch das Einäschern eine Anreicherung von mineralischer Substanz an der Mooroberfläche, die für die einmalige Einsaat von Buchweizen und höchstens noch Hafer genügt, um dann wieder in einer jahrelangen Brache die notwendige Anreicherung von Mineralstoffen vollziehen zu lassen. Eine zweite Form ist die Mischkultur, das Aufbringen und Mischen von Sand mit der Mooroberflächenschicht.

Große Erfolge wurden erst erzielt, als nach Einführung des Kunstdüngers die deutsche Hochmoorkultur ausgebildet wurde durch die jahrelangen Bemühungen und Arbeiten der Bremer Moorversuchsstation (gegründet 1877, Leiter Fleischer, später Tacke, verdienstvolle Mitarbeiter Salfeld, Weber, Minssen, Brüne, jetziger Leiter Brüne). Nach dieser Methode wird weder das Moor vorher abgetorft, noch eine weitgehende Sandmischung oder Deckung vorgenommen, sondern man trägt den besonderen physikalischen und agrikulturchemischen Eigenschaften des Hochmoores Rechnung. Schon bei der Ernährung der Sphagneen wiesen wir auf deren hohe wasserhaltende Kraft hin; dies zeichnet auch den Hochmoorboden, als von Sphagneen in der Hauptsache gebildet, aus. Die starke Wasseradsorption an den durch die Vertorfung entstandenen Humusstoffen des Hochmoorbodens bedingt, daß ihnen selbst bei scheinbarer Feuchtigkeit (60% Wasser) kein Wasser mehr von den Wurzeln der darauf angesiedelten Pflanzen entzogen werden kann. Es darf deshalb durch die Entwässerung der Grundwasserspiegel nicht unter 0,8—1 *m* gesenkt werden. Sehr wichtig ist ferner die Behandlung der Säure des Hochmoorbodens. Bei dem Vertorfungsprozeß entstehen Humussäuren, die abgestumpft werden müssen, um ein Wachstum von Kulturpflanzen zu ermöglichen. Das geschieht durch Kalken oder Mergeln des Bodens, das aber nicht zu weit, nicht zur vollkommenen Neutralisation geführt werden darf, da sonst wieder schädliche Wirkungen eintreten. Es kann an dieser Stelle nur auf die Arbeiten der Bremer Moorversuchsstation verwiesen werden, die seit Jahren auch gerade diesen wichtigen Fragen ihre Aufmerksamkeit widmet.

Die deutsche Hochmoorkultur hat bei richtiger Entwässerung, Bodenbearbeitung, Düngung und Pflege Erfolge aufzuweisen, die hinter den auf mineralischen Böden erzielten nicht zurückstehen. Immerhin ist die Ackerkultur leicht durch Frost gefährdet; dagegen sind die Ergebnisse der Grünlandwirtschaft sicher und der Menge nach vorzüglich: 80—100 *dz* besten Heues auf das *ha* Wiesen und eine durchschnittliche Lebendgewichtzunahme von 335 *kg* der Weidetiere auf das *ha* in einer Weideperiode.

Unter Fehnkultur versteht man die landwirtschaftliche Nutzung des unter dem Moore liegenden mineralischen Bodens, nachdem der Torf vollständig entfernt ist. Diese Art der Moornutzung ist, günstige Verwertung des Torfes vorausgesetzt, die rationellste, da hierbei eben der gesamte Torf zu Brenn- und anderen Zwecken benutzt werden kann. Das klassische Land der Fehnkultur ist Holland, das mangels eigener großer Steinkohlen- und Braunkohlenlager und großer Wälder gezwungen war, die intensivste Nutzung der vorhandenen ausgedehnten Moore vorzunehmen, die, abgebaut und gründlich gedüngt, auch die Grundlage für die holländischen Gemüsekulturen gaben. Die Fehnkultur ist auch die einzig mögliche Methode, um die technische Moornutzung mit der landwirtschaftlichen Nutzung in glücklichster Weise zu verbinden. Die deutsche Hochmoorkultur, so wertvoll sie ist und so gute Ergebnisse sie auch bisher gezeitigt hat, hat doch stets den Nachteil, daß sie insofern unökonomisch ist, als der Torf unter der neugeschaffenen Ackerfläche un-

benutzt liegt. Andererseits lassen sich aber immer noch nachträglich in Hochmoorkultur angelegte Flächen zur Fehnkultur heranziehen; zwar gehen dabei die Kosten der ersten Kultivierung verloren, aber die schon kultivierte Oberschicht bleibt erhalten, weil sie ja genau wie bei Inangriffnahme von Rohmooren als sog. Bunkerde abgetragen und nach der Gewinnung des Torfes wieder auf den jetzt freigelegten mineralischen Untergrund gebracht wird.

Die weitgehende technische Nutzung der Moore ermöglicht die Fehnkultur, ohne die bisherigen landwirtschaftlichen Moorkulturmethoden zu schädigen; in der sachgemäßen Anwendung der Hochmoorkultur auf die mehr und mehr von der Torfindustrie freigelegten Flächen muß die landwirtschaftliche Moornutzung ihre nächste Aufgabe sehen. Die Fehnkultur setzt voraus, daß die Entwässerung des Moores durch entsprechend bis auf den mineralischen Untergrund eingeschnittene Grabensysteme gründlich durchgeführt wird; sonst bleibt gerade wertvollster Torf, nämlich der am tiefsten im Moor befindliche, im Wasser liegen und ist nicht zu gewinnen. Die oberste Schicht des Moors wird in einer Stärke von 40—60 *cm* als Bunkerde auf den freigelegten Untergrund gebracht und durch Pflügen eingeebnet. Nach Beigabe von entsprechenden Düngermengen ist der Boden zur Aufnahme der Einsaat bereit. In vielen Hochmooren ist der eigentliche, zu Brennzwecken erst geeignete, gut zersetzte Torf überlagert von einer mehr oder weniger mächtigen Schicht von jüngerem, noch wenig zersetztem Sphagnumtorf. Dieser wird zu Torfstreu und Torfmull verarbeitet, bis der zur Brenntorfgewinnung geeignete Torf freigelegt ist, und nur die oberste Schicht des Streutorfes wird dann als Bunkerde verwandt. Fehnkultur ist nur möglich, wenn sie wie in Holland unter einheitlichen und großen Gesichtspunkten durchgeführt wird. Oberste Forderung, auch der technischen Nutzung unserer Moore, muß heute mehr denn je sein: Schaffung landwirtschaftlich nutzbarer Flächen. Planloser Abbau führt zur Verwüstung, insofern an die Stellen früheren Torfstichs wertlose Wassertümpel treten.

Technische Nutzung der Moore. Torfarten. Aus der Darstellung der Entstehung der Moore ergibt sich, daß man die Einteilung der Torfarten am besten nach botanischen Gesichtspunkten vornimmt, d. h. daß man den anstehenden Torf nach der Pflanzenart bezeichnet, die überwiegend an seinem Aufbau beteiligt war. Die älteren Bezeichnungen, wie Fasertorf, Schlammtorf, Specktorf u. s. w., beschreiben zwar unter Umständen den Zustand eines Torfes recht gut, geben aber nicht genügend Aufschlüsse über die chemische Natur und andere Eigenschaften. Auf der anderen Seite muß betont werden, daß umfassende Untersuchungen von Torfarten, die botanisch genügend gekennzeichnet sind, noch sehr selten sind. Bis jetzt können wir folgendes festlegen:

Jüngerer Sphagnumtorf (jüngerer Moostorf, Bleichmoostorf), Farbe ganz hell bis fuchsbraun, auch dunkler, rotbraun, trocken heller als im nassen Zustande. Die Struktur zeigt deutlich, schon für das bloße Auge, den Aufbau aus Moosen der Sphagnumreihe. Das Mikroskop läßt den eigenartigen Bau der Blätter dieser Moosarten (vgl. Abb. 49, S. 147) erkennen. Mit zunehmender Tiefe tritt sich steigernde Humifizierung auf, erkennbar an der dunkleren Farbe des Torfes und einer weniger guten Erhaltung des Zellenmaterials. Aber immer bleibt die Zellenstruktur beim jüngeren Sphagnumtorf vorherrschend. Eine häufig auftretende Beimengung sind die zähen, bastähnlichen Blattscheiben der Wollgrasschöpfe und die Holz- und Wurzelteile der Heide.

Wassergehalt im grubenfeuchten Zustande, je nach der Entwässerung des Moores 88—95%, meist über 90%. Asche gering, 1—3%, nur wo mineralische Substanz eingeweht oder eingeschwemmt ist, mehr. *S* 0,2—0,3%, *N* 0,5—1,2%, meist 0,8—1% der aschenfrei gedachten Trockensubstanz. Extrahierbare Substanzen mit Alkohol 5—7%, mit Äther 2—3%, mit Petrolbenzin etwa 1%. Koksprobe gibt durchschnittlich 32,1% Reinkoks, berechnet auf die aschenfreie Trockensubstanz; Heizwert der aschenfreien Trockensubstanz 4400—4500, manchmal bis 4900 *W. E.* Brenneigenschaften sehr gut, niedriger Entzündungspunkt, reine Flamme und gutartige Asche. Nur bei merklichem Sandgehalt zähe, schwer schmelzbare Asche.

Als Brennstoff kommt der jüngere Sphagnumtorf trotzdem nicht in Frage, da er zu leicht ist (Heizwert pro Raummeter 500000—600000 *W. E.*) und zu rasch abbrennt. Im Hannoverschen spielt er, mit etwas Petroleum übergossen, oder, wenn gut trocken, für sich die Rolle des Anheizmittels. Seine hauptsächliche, immer größeren Umfang annehmende Verwendung findet er a s Rohmaterial in der Torfstreuindustrie für die Herstellung von Torfstreu, Torfmull, Torfmehl und ähnlichen Pro-

dukten. Hohe Aufnahmefähigkeit für Wasser (das 12—15fache des Eigengewichtes im lufttrockenen Zustande), hohe Adsorption für Gase und Dämpfe (Hygroskopizität über 15%iger Schwefelsäure 35%), ein gewisser Säuregehalt (Sphagnummoos reagiert schwach sauer, desgleichen entstehen bei der Humifizierung Humusstoffe saurer Natur, s. o.) und in Verbindung damit eine gewisse antiseptische Wirkung, bedeutendes Isolationsvermögen für Schall und Wärme u. s. w., alle diese Eigenschaften machen den jüngeren Sphagnumtorf zu einem ganz ausgezeichneten Material für die genannten Zwecke.

Älterer Sphagnumtorf. Wenn vorhanden, meist im Liegenden des „Jüngeren Sphagnumtorfes", während dieser für sich auftreten kann. Farbe dunkel bis schwarzbraun. Obwohl er seine Entstehung den gleichen Pflanzen und ursprünglich denselben Bedingungen verdankt wie der jüngere Sphagnumtorf, ist er in der Struktur grundverschieden von ihm. Der ältere Sphagnumtorf zeigt eine nahezu vollkommene Vertorfung der Sphagneen. Er ist in eine homogene, speckige Humusmasse (Ulmin), in dem nur das Mikroskop mit einiger Schwierigkeit besonders an den besser erhaltenen Ästen und Stämmchen erkennen läßt, daß es die Sphagneen waren, die die Hauptmasse des Torfes lieferten. Die Reste der Begleitpflanzen, die weniger humifizierten Blattscheiben von Eriophorum vaginatum, die wie gebräunte, grobfaserige Hanf- oder Flachsbündel erscheinen, sowie die Reiser von Erica tetralix und Calluna vulgaris, von Andromeda u. s. w. fallen in der stark geschwundenen Humusschicht mehr auf als im jüngeren Moostorf.

Wassergehalt in moorfeuchtem Zustande je nach dem Grade der Entwässerung des Moores 85—93%, durchschnittlich 90%, wobei zu berücksichtigen ist, daß der ältere Sphagnumtorf entsprechend seiner tieferen Lage häufig nicht so gut entwässert ist wie die jüngere Moorschicht. Asche infolge der mit Substanzverlust verbundenen Humifikation der organischen Bestandteile etwas höher als im jüngeren Sphagnumtorf, doch ebenfalls gering: 2—4%, *S* 0,2—0,3%, *N* 0,9—1,8%. Extrahierbares in Alkohol: 14,9%, in Äther 6,85%, in Petroleumbenzin: 2,55%.

Die Koksprobe gibt im Durchschnitt 36,4% aschen- und wasserfrei gedachten Reinkoks, bezogen auf aschenfreie Torftrockensubstanz. Heizwert der aschenfreien Trockensubstanz im Mittel: 5500 *W. E.* pro 1 *kg*. Wegen seiner vorzüglichen Brenneigenschaften der eigentliche Brenntorf. Niedriger Entzündungspunkt, lange, reine Flamme, nach der Entgasung ruhig glimmend. Gutartige Asche. Schlacke nur bei zu hoher Rosttemperatur und bei Sandbeimengung (Vorsicht beim Baggern!). Ebenso wirkt Beimischung kalkreicher Niedermoorschichten. Der grubenfeuchte Rohtorf schrumpft beim Trocknen sehr stark, wird dabei viel schwerer als der jüngere (Heizwert pro Raummeter: 1—1,5 Million. *W. E.*). Einmal getrocknet, nimmt er kein Wasser mehr auf, also für Streu u. s. w. nicht verwendbar. Je nach der Feuchtigkeit der Luft enthält er lufttrocken 10—30% Wasser. Im Freien gelagert, wie dies meist der Fall ist, enthält er 25% Wasser. Die Hygroskopizität im getrockneten Zustande über 15%iger Schwefelsäure bewegt sich um 27%.

Waldtorfe. Dunkelbraune bis schwarze Massen von geringem Zusammenhalt mit Holzeinschlüssen von wechselnder Menge. Beim Trocknen krümelig zerfallend. Die Holzarten sind meist leicht erkennbar: bei Föhrenwaldtorf die Kiefer, beim Birkenwaldtorf die Birke, beim Übergangswaldtorf die beiden eben genannten Holzarten, beim Bruchwaldtorf die Erle. Wo die Kiefer vorliegt, ist das Holz besser erhalten (Harzgehalt). Das Birkenholz des Torfes schwindet beim Trocknen sehr stark. Es liegt dann frei in der weniger schwindenden Rinde. Auch bei der weitestgehenden Vertorfung, wo das Holz vollkommen vergangen ist, bleibt die Birkenrinde erhalten. Die weißen Rindenstücke der Birke, überhaupt ein typischer Einschluß, im Volksmund „Austernschale" genannt, des reinen Birken- und des Übergangswaldtorfes sind durch die darüberliegenden Torfmassen zu flach-elliptischem Querschnitt breitgequetscht. In allen Waldtorfen herrschen unter den Holzresten die Wurzelstöcke gegenüber den Stämmen, Ästen und Zweigen vor. Die mikroskopische Untersuchung zeigt homogen vertorfte Holz- und Gefäßzellen, Markstrahlen und Rinde, erfüllt mit Humuspartikeln, häufig auch zahlreiche Pollen der aufbauenden Baumarten, die Pollen von Betula bzw. die 5eckigen Pollen von Alnus; daneben die Reste der Begleitpflanzen (Sphagneen, Scheuchzerien, Hypnen, Carices, Phragmites). Der technischen Verwertung der Waldtorfe steht häufig im Wege die Eigenschaft, beim Trocknen krümelig zu zerfallen, obschon es auch Waldtorfe von weitgehender Vertorfung mit hoher Bindefähigkeit gibt. Der Grund für jenes Verhalten ist wohl der, daß bei dem zeitweise niedrigen Wasserstande des Waldmoores neben der eigentlichen Vertorfung sich stark die Vermoderung geltend macht, die keinen beim Trocknen zusammenhaltenden, sondern pulverigen Humus liefert. Eine Beseitigung dieses Nachteiles durch Vermengung mit anderen Torfarten, vor allem dem älteren Sphagnumtorf, ist dadurch erschwert, weil die zahlreichen Holzeinschlüsse die Verarbeitung in den Torfmaschinen verhindern. Großindustrielle Verwertung kommt aus diesen Gründen für solche Waldtorfe wenig in Frage, sofern man nicht ein geeignetes Breitorfverfahren zur Verarbeitung und Mischung mit bindigerem Torf wählt. Dagegen ist der Waldtorf bei der bäuerlichen Bevölkerung, die den hohen Heizwert des Waldtorfes erfahrungsgemäß erkannt hat, als Hausbrand geschätzt.

Wassergehalt: 80—88%, Asche 2,8—10,5%, *S* 0,24—0,55%, *N* 1,3—2,3%, Extrahierbares in Alkohol 7,1—24,6%, in Äther 3,10—10,9%, in Benzin 1,2—1,8%. Koksprobe gibt im Durchschnitt 36,5—37,7%. Heizwert der aschenfreien Trockensubstanz 5400—5900 *W. E.*, bezogen auf Torf mit 25% Feuchtigkeit 3300—4100 *W. E.*

Als allgemeingültige Erscheinung möge noch erwähnt werden, daß die Waldtorfarten meist einen niedrigen Aschengehalt zeigen. Wo jedoch, wie beim Bruchwaldtorf der Niederungen, häufig Überschwemmungen vorkommen, steigt der Aschengehalt ziemlich stark an.

Seggentorf (Riedgrastorf, Caricetumtorf, Carextorf). Je nach dem Grade der Vertorfung hell rotbraun bis dunkelbraun, ja schwarz. In weniger vertorftem Zustande lockeres und stark faseriges Gefüge, das vorwiegend dem Wurzelgeflecht entstammt, mit zunehmender Vertorfung gleichmäßiger, kompakter. Bei seinem Aufbau spielen die Hauptrolle die größeren und kleineren Arten der Carices (Magnocaricetum, Parvocaricetum) mit ihren überaus stark entwickelten unterirdischen Trieben, die zu einem dichten, tausendfältig verflochtenen Wirrwarr verwoben sind und die oberirdischen Teile

an Masse weit übertreffen. Mikroskopische Untersuchung zeigt Epidermiszellen der Carices, mehr aber ihre mit Pusteln besetzten Wurzelhärchen (Radizellen, daher auch Radizellentorf), daneben Mineraltrümmer, Samen, speziell von Bitterklee (Menyanthes trifoliata), Pollen, Algen. Der Seggentorf ist eine typische Niedermoorbildung, häufig ausgedehnte Flächen in großer Mächtigkeit bedeckend, der Boden der Schwarzkultur. Wo die Wasserverhältnisse seine Gewinnung erlauben, ein vorzüglicher Brenntorf, jedoch häufig recht aschenreich und, wegen der häufigeren Austrocknung bei niedrigem Sommerwasserstand, beim Trocknen zum Zerfallen neigend. Besonders hervorzuheben ist der hohe Stickstoffgehalt des Seggentorfes.

Asche 4,87%, *S* 0,21, *N* 2,31, Extrahierbares durch Alkohol 7,02, Äther 2,81, Benzin 0,77. Heizwert der aschenfreien Trockensubstanz 5600 *W. E.*, bezogen auf Torfe mit 25% Feuchtigkeit 3655 *W. E.*

Schilftorf (Arundetumtorf, Phragmitetumtorf, Phragmitestorf). Sofern der Schilftorf als Verlandungsbestand flachgründiger Gewässer nicht gerade im Entstehungszustande ist, stellt er meist die tiefste Lage der eigentlichen Torfbildung dar. In wenig vertorftem Zustande zeigt er dem bloßen Auge ein Gewirr von Radizellen, das die deutlich erkennbaren Rhizome von Arrundo phragmites mit ihren überaus beständigen Knoten einschließt. Die Farbe dieser Pflanzenreste ist hellgelb und dunkelt an der Luft rasch und stark nach. Beim Trocknen wird der Schilftorf etwas krümelig und spaltet längs der Rhizome auf. Mit zunehmender Vertorfung verschwindet die makroskopisch erkennbare Struktur immer mehr und macht einem gleichmäßigen, erdeähnlichen Zustande Platz. Gleichzeitig wird die Farbe des Torfes dunkler bis schwarz. Unter dem Mikroskop treten als für den Schilftorf typische Bilder die flachwelligen Epidermiszellen und die glatten oder pustelbesetzten Radizellen von Arrundo phragmites auf. Für sich ist der Schilftorf von geringer technischer Bedeutung. Infolge der Entstehungsbedingungen besitzt er hohen Aschengehalt, durch den die hohe Verbrennungswärme der organischen Substanz stark herabgedrückt wird. Wie dem Carextorf, ist ihm ein hoher Stickstoffgehalt eigen, der für beide Bodenarten den Wert als Kulturmedium bedingt. In beiden Fällen werden die Stickstoffverbindungen nur langsam von der lebenden Vegetation verwertet.

Aschegehalt 7,3–42,8%, *S* 0,38–1,17%, *N* 1,25–3,23%, Extrahierbares durch Alkohol 4,46, Äther 1,54, Benzin 0,49. Heizwert der aschenfreien Trockensubstanz 4730–5750 *W. E.*, bezogen auf Torf mit 25% Feuchtigkeit 2150–3560 *W. E.*

Mudden (Faulschlamm, Seeboden, Sapropelit, u. zw. Sapropel, Saprokoll, Saprodill) sind die ersten bei der Verlandung tieferer Gewässer auftretenden und ähnliche Bildungen. Das Verbindende ist die weitgehende Zerkleinerung des Materials, das, nicht immer, aber bei den meisten Muddearten auf die Zernagung durch Tiere zurückzuführen ist. In diesem Falle enthalten die Mudden reichlich die Reste der Tierleiber und den Tierkot (koprogene Mudden). Die typischste Mudde ist die Lebermudde; nach der Art charakteristischer Bestandteile unterscheidet man außerdem noch: Pollenmudde, Kalkmudde, Tonmudde, Sandmudde und die Torfmudde. Diese Bildungen haben insofern Bedeutung, als sie vermutlich eigenartigen Bildungen in älteren geologischen Zeiten, wie der Boghead-Kohle, der Cannelkohle (Carbon), dem Dysodill (Blätterkohle, Tertiär) und ähnlichen, entsprechen. Technische Bedeutung besitzt z. Z. nur noch in gewissem Sinne die Kalkmudde.

Die Lebermudde, nach ihrer Konsistenz so genannt, auch Lebertorf. Eine zur Undurchsichtigkeit getrübte Gallerte, die sich mit dem Messer leberähnlich schneidet, etwas elastisch, doch mehr träge als zitternd. Die Farbe ist im frisch gestochenen Zustand gelblich bis hellgrau, dunkelt aber an der Luft momentan nach, oft von Grau nach Braun (Oxydation). Beim Trocknen schrumpft die Lebermudde überaus stark zu einer blätterigen, harten hornartigen Masse ein. Bei mikroskopischer Beobachtung sind unter den figurierten Teilen vorwiegend Pollenkeime vom Blütenstaube der verschiedensten Pflanzen in wechselnder Menge zu erkennen. Nach WEBER, entgegengesetzt der Angabe von POTONIÉ, sehr selten Diatomeen und Fadenalgen. Aschengehalt durchschnittlich sehr hoch, meist zwischen 20 und 40% liegend; wesentlich ist der hohe Stickstoffgehalt, der sich mit seltenen Ausnahmen zwischen 2,5 und 3,5% der Trockensubstanz bewegt. Die Lebermudde des Ahlbecker Seegrundes bei Ludwigshof war Gegenstand umfangreicher Versuche zur Gewinnung von Ammoniak durch die „DEUTSCHE AMMONIAKWERKE G. M. B. H., Köln“. Solche Bestrebungen sind aber durch die synthetische Ammoniakgewinnung überholt. Sofern nicht pflanzenschädliche Bestandteile (Pyrit u. s. w.) enthalten sind, können stickstoffreiche Mudden aus dem Untergrunde in die zu kultivierende Ackerkrume gebracht werden (Kuhlerde Ostfriesland). Der Stickstoff dieser Massen wird aber nur sehr langsam verwertet (Beständigkeit des Chitins!).

In der Kalkmudde ist der Kalk gegenüber der organischen Substanz oft so sehr angereichert, daß praktisch reines kohlensaures Calcium vorliegt (Wiesenkalk, Seekreide). In diesem Falle tritt die Verwertung als Kalkmaterial in den Vordergrund, sei es in der Zementfabrikation, sei es als Mörtel- oder Düngekalk (ZEMENTFABRIK JATZNICK, Kalkwerke in Bonin bei Köslin, am Vilmsee bei Neustettin und in Roschütz bei Lauenburg).

Auf das Vorkommen von Vivianit und seine Anreicherung an einzelnen Stellen in Mooren kann nur hingewiesen werden. Bei reichlicherem Vorkommen wird er als Phosphorsäuredünger verwandt. Dagegen ist das sehr verbreitete Schwefeleisen ein direkt schädliches Begleitmaterial der Moore (Bildung freier Schwefelsäure, Pflanzenleben und unterirdische Bauten, Fundamente, Kanalisationen zerstörend). Andere in den Mooren vorkommende Mineralien sind: Eisenspat ($FeCO_3$), Eisenocker, Raseneisenerz, Dopplerit (reiner, aus kolloider Lösung abgeschiedener Torfhumus) und Fichtelit (aus Harz entstanden; vgl. Reten, Bd. **VIII**, 726).

Die Bestimmung des Vertorfungsgrades hat in mehrfacher Hinsicht Interesse. Sie wird nach ODÉN (Huminsäure, *Kolloidchem. Beih.*, Dresden 1916) durch Ausziehen des Torfes mit alkalischen Mitteln und durch colorimetrische Feststellung der Farbtiefe nach KEPPELER (Journ. f. Landwirtschaft **1920**, 30) durch Auflösen der unzersetzten Pflanzenreste in 72%iger Schwefelsäure und Wägung des Rückstandes ausgeführt. Über Beziehungen zwischen Heizwert und Vertorfungsgrad vgl. KEPPELER, Mitt. Ver. Förderung Moorkultur 38, 312 [1920].

Vorkommen	Teufe in *m*	Zusammensetzung: 100 Tl. Trockensubstanz enthalten					100 Tl. aschenfreie Trockensubstanz enthalten			
		Asche	*C*	*H*	*O*	*N*	*C*	*H*	*O*	*N*
				Jungerer Sphagnumtorf.						
Totes Moor . . .	0,00–1,90	1,11	47,32	5,05	45,25	0,66	47,86	5,71	45,76	0,67
" " . . .	0,00–1,20	1,56	47,52	5,93	43,86	0,65	48,27	6,13	44,55	0,66
Osterreich (ohne	unzersetzt	1,93	48,60	51,12	43,46	0,89	49,55	5,22	44,33	0,90
nähere Angabe) .	wenig zersetzt	0,64	50,25	5,27	43,05	0,79	50,57	5,31	43,32	0,80
					O+N				*O+N*	
Speckener Moor .	0,20–1,00	1,34	50,57	6,04	42,05		51,08	6,24	42,68	
" " .	1,00–2,00	3,46	51,66	5,70	39,18		53,52	5,90	40,58	
Ocholter " .	0,00–0,20	11,73	48,73	5,04	34,50		55,47	5,71	38,55	
" " .	0,20–0,60	1,61	54,18	5,77	38,44		55,06	5,86	39,08	
" " .	0,60–1,00	1,28	57,49	5,43	36,80		58,25	5,50	36,25	
Wörpedorfer Moor	0,00–0,10	7,59	50,20	5,42	36,79		54,32	5,87	39,81	
" "	0,10–0,38	3,82	49,95	5,58	40,65		51,92	5,80	42,28	
" "	0,38–0,98	1,38	51,45	5,93	41,24		52,17	6,01	41,82	
" "	0,98–1,17	1,46	53,48	6,00	39,05		54,28	6,09	39,63	
				Älterer Sphagnumtorf.						
Totes Moor . . .	1,90–2,30	4,02	58,25	5,93	30,59	1,21	60,69	6,18	31,87	1,26
" " . . .	2,00–3,15	1,59	57,05	5,49	34,32	1,08	58,08	5,58	34,87	1,10
					O+N				*O+N*	
Speckener Moor .	2,00–3,00	5,14	55,64	5,46	33,76		58,66	5,76	35,58	
Ocholter " .	1,80–2,00	1,62	56,65	5,45	36,28		57,57	5,54	36,89	
Wörpedorfer Moor	1,53–1,83	1,36	56,42	5,60	36,63		57,19	5,68	37,13	
" "	1,83–2,11	1,61	56,87	5,51	35,00		58,82	5,60	35,58	
Österreich	„ganz zersetzt"	3,92	59,82	4,93	30,45	0,88	62,26	5,13	31,70	0,91
				Übergangswaldtorf.						
Totes Moor . .	3,15–4,25	1,80	57,29	6,01	33,25	1,31	58,33	6,12	33,86	1,33
				Föhrenwaldtorf (harzhaltig).						
Totes Moor . . .	4,25–5,00	1,63	66,15	5,93	25,25	6,86	67,07	6,03	25,67	0,87
				Birkenwaldtorf.						
Österreich . . .	wenig zersetzt	2,18	59,19	5,60	31,42	1,60	60,52	5,73	32,12	1,63
	stärker "	3,44	59,02	5,77	29,48	2,29	61,12	5,97	30,53	2,38
				Bruchwaldtorf (Erlen).						
Österreich	?	1,60	59,64	4,80	32,59	1,37	60,62	4,88	33,11	1,39

Torfgewinnung. Bei den Methoden der Torfgewinnung spielen 2 Hauptoperationen eine wesentliche Rolle, u. zw. 1. die Trennung des Rohtorfes vom anstehenden Moor, 2. die Überführung des Rohtorfes in eine Form, Formgebung, die den Abtransport auf das Trockenfeld, die Trocknung und weitere Behandlung des Torfes erleichtert. Unter diesem Gesichtswinkel betrachtet, sind 2 Hauptgruppen von Torfgewinnungsmethoden zu unterscheiden:

I. Stichtorf. Bei diesem fällt die Operation des Abtrennens und die Formgebung in eine zusammen, insofern als das Abgraben in regelmäßigen, backsteinähnlichen Stücken geschieht. Diese backsteinähnlichen Torfstücke heißen allgemein Soden. Dieser Ausdruck ist auch auf entsprechende Torfstücke übertragen worden, die nicht nach dem Stichverfahren hergestellt sind. Die Werkzeuge, mit denen das Stechen vollzogen wird, und das Format, das für die Soden gewählt wird, ist in den einzelnen Torfgegenden verschieden; teils spielt dabei die Tradition und die Gewohnheit eine Rolle, teils – und das trifft besonders auf das Format zu – ist die Wahl der Größe, in denen die Torfsoden gestochen werden, von den klimatischen Bedingungen des Gewinnungsortes abhängig. Je höher die Luftfeuchtigkeit, je größer die Regenhöhe

und je kürzer im Zusammenhang damit die für die Trocknung geeignete Jahreszeit ist, umso kleiner müssen die Formate gewählt werden. Außerdem ist das Format abhängig von der Art des Rohtorfes, dessen Trocknung sich umso schwieriger vollzieht, je stärker die Vertorfung vorgeschritten ist. Bei der Stichmethode bleibt die natürliche Struktur des Rohtorfes so gut wie vollkommen erhalten. Infolgedessen treten bei ihm die Eigenschaften des Rohtorfes, die oben als Folge der Entstehungsbedingungen geschildert sind, bei den Stichtorfsorten deutlich hervor. Wenig zersetzte Torfsorten geben lockere, die Pflanzenstruktur noch deutlich zeigende Stücke. Bestzersetzte Torfarten trocknen zu dichten, harten, zum Springen neigenden Stücken zusammen. Die Folge davon ist, daß gerade der Stichtorf große Mannigfaltigkeit der Eigenschaften zeigt. Ein Posten Torf, der an derselben Stelle gewonnen ist, kann entsprechend den hier anstehenden Schichten des Moores Torfsoden von der verschiedensten Qualität ergeben. Mit wenigen Ausnahmen bleibt der Stichtorf lose in seinem Gefüge. Das Raumgewicht ist gering, und man hat infolgedessen zur Erzeugung einer bestimmten Wärmemenge größere Volumina (vgl. z. B. jüngeren und älteren Moostorf, S. 136, 137) zu befördern, zu lagern und zu verfeuern. Für die Brenntorfgewinnung ist die Stichtorfgewinnung deshalb wenig günstig; sie wird aber im bäuerlichen Betriebe noch sehr viel angewendet.

Für die Gewinnung von Streutorf läßt sich die Stichmethode nicht umgehen, weil mit der Zerstörung der lockeren Lagerung der Pflanzenteile auch die Aufsaugefähigkeit der Torfstreu stark beeinträchtigt wird. Man ist infolgedessen gezwungen, für Torfstreu den Rohtorf zu trocknen, wie er im Moore liegt, also ihn ohne Veränderung der Struktur zu stechen und zu fördern. Aus gleichem Grunde kann und soll der für Streuzwecke gestochene Torf gefrieren, was zur Auflockerung führt (s. S. 151). Der Handstich erfordert einen großen Bedarf an geübten Stechern, der in den früheren Jahren durch landfremde Saisonarbeiter gedeckt wurde. Auch haben die steigenden Löhne das Bedürfnis seit längerer Zeit erweckt, den Handstich durch den Maschinenstich zu ersetzen.

An Torfstechmaschinen besitzen wir schon sehr lange die Einrichtung, die ursprünglich von BROSOWSKI stammt. Diese beruht darauf, daß ein großes ⊔-förmig gebogenes Messer, das an einer Zahnstange sitzt, senkrecht in das Moor getrieben wird. Dadurch wird eine Säule von rechteckigem Querschnitt durch die ganze Tiefe des Moores vom Rande getrennt. Der ⊔-förmige Stechkasten wird dann durch ein von der Seite zugeführtes Bodenmesser unten abgeschlossen, so daß die abgestochene Säule auf diesem ruht. Nun kann mit Hilfe eines Zahnradgetriebes die Zahnstange und damit die Säule emporgehoben werden, die während des Emporhebens von einem Arbeiter in Einzelstücke zerteilt wird. Diese Stechmaschinen haben sich auf holzfreien Niedermooren, die keine Entwässerung zulassen, sehr bewährt. Bei Niedermooren, die mit Holz durchsetzt sind, und allgemein bei Hochmooren, die stets viel Wollgras enthalten, ist diese Einrichtung nicht brauchbar, weil das entwässerte Moor und namentlich die genannten festen und zähen Pflanzenreste den in die Tiefe zu stoßenden Stechkasten aufhalten. Deshalb ist aber gerade für die Streutorfgewinnung, für die die wenig zersetzten Hochmoore besondere Wichtigkeit besitzen, die Verwendung von derartigen Stechmaschinen ausgeschlossen.

Für die Aufgabe, zur Streutorfgewinnung geeignete Maschinen zu liefern, liegt eine Reihe von Vorschlägen vor. Sie haben sich aber kaum bewährt. Am erfolgreichsten dürfte die Torfstechmaschine „Poggenmoor“ sein, um deren Durchbildung sich DYCKERHOFF, STROHBACH und ROST bemüht haben und bei der ein neues Prinzip für die Stechmethode benutzt ist. Bei ihr trennt ein schmales Messer von der senkrecht anstehenden Wand eine Platte von der Stärke einer Sode ab. Dann schlägt die Maschine in die von der Torfwand gelöste Platte einen aus Messern gebildeten, 20—30 rechteckige Fächer enthaltenden Rahmen, der die Platte gleich in 20 bzw. 30 dicht nebeneinanderliegende Soden teilt. Der Rahmen kehrt zur Mooroberfläche zurück, hebt die ausgeschnittenen Soden mit herauf und legt sich mit diesen horizontal. Dann werden die Soden von oben auf einen Tisch gedrückt, von dem sie weitergegeben werden, worauf sie automatisch oder von Hand aufs Trockenfeld gebracht werden. Während der Messerrahmen mit seiner von ihm ausgestochenen Sodenfüllung von der Torfwand zurückkehrt, wandert die Maschine um eine Sodenstärke weiter, und das Spiel von Messer und Messerrahmen beginnt von neuem. Eine Periode dauert 18—20″, so daß eine mit 20 Fächern im Messerrahmen ausgestattete Maschine in 8stündiger Schicht 28 800 Soden bei geringem Kraftbedarf liefert. Eine längere Betriebsperiode mit einer Maschine zeigt, daß dieses System durchaus den Erforderungen des Betriebes gerecht wird, insbesondere exakt geschnittene Soden aufs Trockenfeld liefert, ohne daß eine Veränderung der Struktur und damit eine Beeinträchtigung der Aufsaugefähigkeit verursacht wird.

Außer dem Stichtorf hat man als Gewinnungsarten ohne weitergehende Formgebung solche zu unterscheiden, bei denen die Abtrennung vom anstehenden Moor in unregelmäßigen Formen (Schollen oder Krümel) geschieht. Die Schollengewinnung ist wegen der kaum zu bewältigenden Trocknung

nur für Knettorf (s. u.) brauchbar. Für die Krümeltorfgewinnung liegt wieder wegen der Billigkeit und der Möglichkeit weitgehender Mechanisierung des Betriebes neuerdings Interesse vor (in Dänemark Versuche mit eggenartigen Instrumenten, in Rußland mit Fräsern, *D. R. P.* 519985, Mitt. Vereins z. Förderung d. Moorkultur 49, 131 [1921]).

II. Die verschiedenen Knettorfarten. In den Fällen, wo der Rohtorf in unregelmäßigen Stücken abgebaut wird, muß eine besondere Formgebung erfolgen. Diese wird stets mit einer weitergehenden Verarbeitung des Rohtorfes verknüpft. Dadurch wird zunächst der Vorteil erreicht, daß man in der Lage ist, die mit verschiedenen Eigenschaften behafteten Schichten zu mischen und dadurch ein gleichmäßiges Produkt zu erzielen.

Ferner hat die Verarbeitung des Rohtorfes durch Zerreiß-, Knet- und Mischwerke einen weiteren wesentlichen Vorteil. In jedem Rohtorf können wir der Struktur nach 2 Hauptbestandteile unterscheiden: einerseits das mehr oder weniger gut erhaltene Pflanzenmaterial, andererseits den durch den Vertorfungsvorgang entstandenen strukturlosen „Torfhumus". Dieser Torfhumus hat die Eigenschaft, beim Trocknen stark zu schrumpfen. Im Stichtorf hindern nun die vom natürlichen Zustande her sperrig und locker gelagerten Pflanzenteile die Zusammenziehung des Torfhumus, und so erklärt sich, daß der trockene Stichtorf stets voluminös bleibt (s. S. 153). Werden durch geeignete Verarbeitung die Pflanzenreste stark zerkleinert und mit dem Torfhumus möglichst gleichmäßig gemischt, so kann beim Trocknen die Schrumpfung, die dem Torfhumus für sich eigen ist, sich weitgehend vollziehen, und wir kommen auf diese Weise zu einem sehr viel dichteren und härteren Torf. Es ist auf diese Weise möglich, weniger zersetzte Schichten bei guter Verarbeitung in einen Brenntorf zu verwandeln, der eine ausreichende Dichte hat, umsomehr, je mehr gut zersetzter Torf mitverarbeitet wird. Für alle hierhergehörenden Methoden ist weiter folgendes wichtig: Wir werden unten sehen, daß der Torfhumus als „irreversibles Kolloid" anzusehen ist. Einmal getrocknet, verliert er die Eigenschaft, im Wasser aufzuquellen. Infolgedessen bildet ein gut verarbeiteter Rohtorf beim Trocknen eine Kruste von eingetrocknetem Torfhumus, die Wasser von außen nur schwer aufnimmt. Der Trocknungsprozeß wird dadurch begünstigt, und der trockene Torf kann im Regen kein Wasser mehr aufnehmen. Die Methoden, die für diese Verarbeitung angewandt werden, sind in 2 Untergruppen zu teilen:

1. Strangtorf (Formtorf, Maschinenformtorf). Bei dieser Arbeitsweise wird der Torf in Maschinen, die den in der Ziegelindustrie üblichen Strangpressen

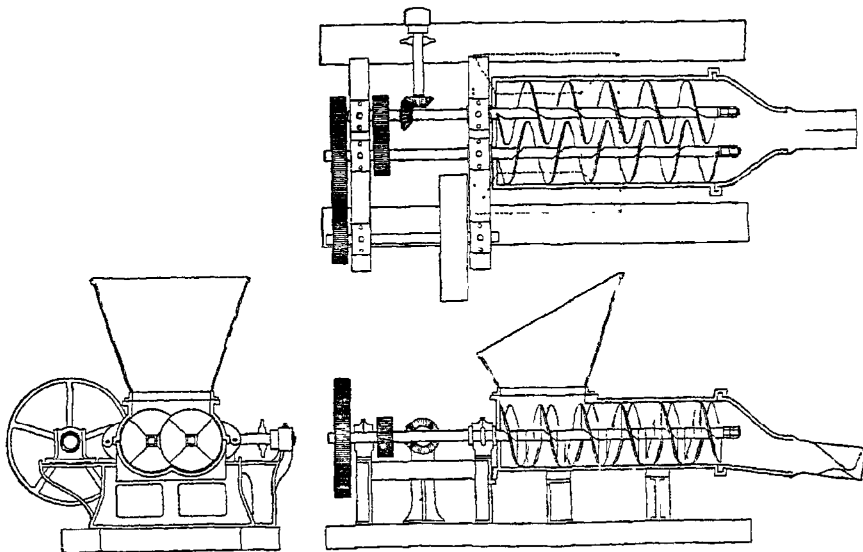


Abb. 45. Zweiwellige Torfformmaschine.

ähnlich sind, durch Messer, Gegenmesser und Schnecken zerkleinert, gemischt und schließlich als endloser Strang durch ein Mundstück getrieben. Der aus dem Mundstück austretende Strang wird in Stücke, die der Sodenlänge entsprechen, geschnitten und zum Trockenplatz abgefahren. Die innere Einrichtung der Maschine beschränkt sich häufig auf die Anwendung zweier gegeneinanderlaufender Schnecken, die die Mischwirkung und gleichzeitig die Vorwärtsbewegung des Rohtorfes durch die Maschinen und das Mundstück bewerkstelligen. Für gut zersetzte Torfarten ist diese Einrichtung ausreichend. Für Torfarten minderen Zersetzungsgrades ist es besser, neben Schnecken noch Einrichtungen zu verwenden, die scherenartig die Pflanzenreste zerschneiden oder, der Arbeit des Reißwolfes entsprechend, zerreißen. Die doppelschneckigen einfachen Maschinen sind durch Abb. 45 im Prinzip veranschaulicht. Bei der zweiten Art von Maschinen wäre besonders hervorzuheben die alte sehr bewährte Maschine von SCHLICKEYSEN (RIXDORFER MASCHINENFABRIK) und die nach ursprünglich schwedischen Modellen gebaute KOPPEL-ANREPsche Maschine (Abb. 46) der ORENSTEIN & KOPPEL A. G., Berlin. Sehr weitgehende Zerkleinerungseinrichtungen (vgl. z. B. *D. R. P.* 472342) dürften infolge der hohen Anlagekosten und des hohen Kraftverbrauchs kaum wirtschaftlich sein.

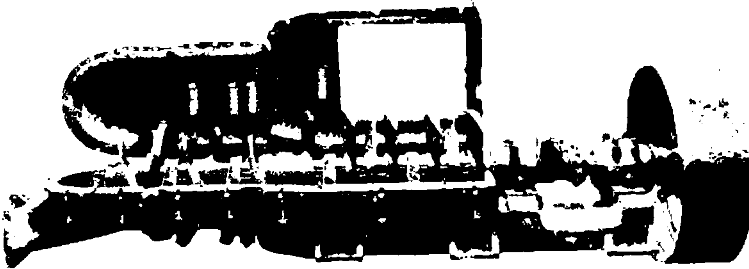


Abb. 46. KOPPEL-ANREPsche Torfverarbeitungsmaschine der A. G. ORENSTEIN & KOPPEL, Berlin.

Ein sehr wichtiger Gesichtspunkt muß aber für alle diese Maschinen besonders hervorgehoben werden. Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, daß diese Art von Torfmaschinen eine Preßwirkung auf den Rohtorf ausüben, die eine Verdichtung des Materials zur Folge hätte. Dies ist vollkommen unrichtig. Der Druck in diesen Maschinen ist gering (1—3 kg/cm^2 am Mundstück gemessen) und dient nur dazu, das verarbeitete Material durch das Mundstück zu drücken. Eine wesentliche Verdichtung oder gar ein Abpressen von Wasser findet in diesen Maschinen nicht statt. Die Verdichtung, die gegenüber dem Stichtorf in der Tat erzielt wird, beruht einzig auf dem stärkeren Schwinden beim Trocknen, wie dies oben geschildert ist. Die vielfach verbreitete Bezeichnung „Preßtorf“ ist irreführend und deshalb zu verwerfen. Es ist richtiger die Bezeichnung „Maschinentorf“, „Formtorf“ oder am besten „Strangtorf“ zu benutzen.

Die genannten Maschinen müssen ergänzt werden durch Einrichtungen, die eine Förderung des Rohtorfes in die Maschinen und andererseits den Abtransport der geformten Soden auf das Trockenfeld und das Ablegen auf diesem durchführen lassen. Für die Förderung des Rohtorfes in die Maschinen sind sehr verbreitet die Zubringer (Elevatoren). In den letzten Jahrzehnten ist man meist dazu übergegangen, den Rohtorf zu baggern. Die Baggereinrichtungen müssen aber den Bedingungen des Moores angepaßt, vor allem leicht sein.

Für die Beförderung und das Ablegen der Soden auf dem Trockenfeld werden meist sog. Etagenwagen benutzt, Feldbahnwagen, in die die Bretter, auf denen die Rohsoden liegen, gelegt werden. Ferner können dem gleichen Zweck der FLEISSsche Einschienenwagen und Seilförderer dienen. Alle diese Ein-

richtungen sind infolge der Entwicklung der Lohntarife, sozialen Abgaben u. s. w., fast völlig durch den automatischen Sodenableger verdrängt.

Es ist das Verdienst von WIELANDT, für die ganze Arbeit der Hebung des Rohtorfs, der Mischung und Formgebung, des Abnehmens der Soden, Beförderung zum Trockenfeld und Ablegens einschließlich des Sodenschneidens, eine automatisch arbeitende Einrichtung geschaffen zu haben. Mit der Torfmaschine wird ein aus kippbaren Blechen zusammengesetztes Transportband verbunden, das die automatisch abgeschnittenen Soden aufnimmt und von der Maschine wegführt. Das Transportband enthält 2 parallel geführte Trumme. Ist das von der Maschine wegführende Trumm mit Soden gefüllt, so kippen die Bleche um und stürzen die Soden auf das Feld. Im zurückkehrenden Trumm legen sich die Bleche wieder horizontal, um, beim Mundstück angelangt, wieder von neuem mit Soden belegt zu werden. Abb. 47 zeigt den WIELANDTschen Bagger mit automatischem Sodenableger. Die Vorteile, die diese Art des Ablegens bietet, sind anerkannt, und auch andere Konstrukteure haben dieses Gebiet mit Erfolg bearbeitet, in erster Linie STRENGE, SCHENCK-BAUMANN, DOLBERG. Besonders der STRENGE-Bagger der A. G. ORENSTEIN & KOPPEL, Berlin, hat in letzter Zeit große Verbreitung gefunden. Abb. 48 zeigt die Eimerkette des Baggers; die Eimer schneiden beim Hochgehen in der Richtung der Vorwärtsbewegung des Systems. Die schneidenden Baggereimer sind 2 *m* breit. Der Bagger arbeitet 2–3 *m* tief. Er ist, wie aus der Abb. 48 ersichtlich, mit Zubringer versehen und mit einer Strangtorfmaschine und Ablegband verbunden.


Abb. 47. WIELANDTscher Bagger mit automatischem Sodenableger.


Abb. 48. STRENGE-Bagger der A. G. ORENSTEIN & KOPPEL, Berlin.

Wird der automatische Sodenableger mit einem Bagger verbunden, so gelingt es, die Torfgewinnung vollkommen automatisch und mit einer geringeren Anzahl von Arbeitskräften durchzuführen. Jedoch ist die Anwendung der Methode nicht überall möglich; sie setzt voraus, daß holzfreie Moore von sehr großer Ausdehnung zur Verfügung stehen. Die Länge des Sodenablegers ist beschränkt (meist 40 *m*, höchstens 80 *m*) und damit die Menge Rohtorf, die auf dem Wege der Maschine je laufendes *m* gehoben werden kann, mit anderen Worten die Abbaubreite. Das führt zu einer sehr raschen Vorwärtsbewegung und, um die Maschine ausnutzen zu können, zur Forderung großer Moore.

Die Einzeleinrichtungen für die Durchführung der Förderung des Rohtorfes und für das Ablegen können natürlich verschieden gewählt werden, und deshalb

ist eine ganze Reihe von Kombinationen von Zubringer oder Bagger, Torfformmaschine und Etagenwagen oder Seilbrettförderer oder automatischem Sodenableger möglich. Tatsächlich hat aber die vollkommen automatische Kombination von Bagger, Formmaschine und Sodenableger praktisch alle anderen Zusammensetzungen verdrängt. Sie ist das herrschende System in allen Großbetrieben der deutschen Torfindustrie.

2. Breitorf. Neben den eben beschriebenen Methoden der Torfgewinnung, bei denen der verarbeitete Rohtorf im geformten Zustande, in fertiger Sodenform, auf das Trockenfeld gebracht wird, sind solche Methoden zu nennen, bei denen der Rohtorf ungeformt auf das Trockenfeld gebracht wird und erst auf diesem seine Gestaltung in Soden erfährt. Für die Durchführung dieser Methoden wird im allgemeinen der Torf mit einem größeren Wassergehalt verarbeitet, sei es, daß das Moor nicht stark entwässert ist, sei es, daß man einen besonderen Wasserzusatz wählt. Der höhere Wassergehalt erleichtert die Durcharbeitung, führt eine erneute Aufquellung des Torfhumus und damit stärkere Verdichtung des Torfes beim Trocknen herbei. Es werden aber auch besondere Breitorfmaschinen hergestellt. Diese Maschinen sind z. Z. in Deutschland nicht mehr üblich, dagegen in Holland und Skandinavien seit Jahrzehnten verbreitet. Eine besondere Art der Breitorfgewinnung ist die aus Rußland stammende Spritztorfgewinnung, dort Hydrotorf genannt. Der anstehende Torf wird dabei mit einem scharfen Wasserstrahl abgespritzt und zu Brei zermalmt. Der dünne Brei wird auf entsprechend vorbereitete Trockenfelder gepumpt, wo das überschüssige Wasser rasch abtropft. Das Spritzverfahren hat sich, trotz sorgfältiger Durcharbeitung mit großen Mitteln (Schwanemoor in Oldenburg), für deutsche Verhältnisse nicht bewährt. In Rußland ist es, wegen der ungemein starken Holzeinschlüsse, das allein mögliche Großgewinnungsverfahren.

Bei den anderen Breitorfverfahren wird der ungeformt aus der Maschine kommende, verarbeitete Rohtorf in Kipploren zum Trockenfeld gefahren und dort ausgebreitet. Die Aufteilung der Masse in Soden wird auf zweierlei Art durchgeführt:

a) Auf dem Trockenfeld liegen in rechteckige Fächer eingeteilte Holzrahmen (Model), in die der Rohtorf gestürzt und eingestrichen wird (Modeltorf, Streichtorf);

b) der Rohtorf wird in einer Höhe, wie sie der Länge einer Sode entspricht, auf dem Trockenfeld ausgebreitet, eben gestrichen und nach einigen Tagen nach Erreichung einer gewissen Festigkeit meist mit Tellermessern in Soden geschnitten (Backtorf).

Günstig für die Durchführung sind gut entwässerte bzw. auf mineralischem Boden liegende Trockenfelder.

Torftrocknung. I. Feldtrocknung. Wie die Torfsoden auch entstanden sein mögen, die Art des Trocknens ist übereinstimmend. Die Torfsoden bleiben so lange in einer Schicht ausgebreitet liegen, bis sie eine gewisse Festigkeit erhalten haben. Die Konsistenz des aus der Maschine dringenden verarbeiteten Torfes entspricht ungefähr der eines Brotteiges (Breitorf) bis der eines plastischen verformbaren Tones (Strangtorf). Beim Trocknen steigert sich die Festigkeit. Unter 70% Feuchtigkeit wird diese so groß, daß beim Anfassen eine Formveränderung nicht mehr eintritt. Die Soden werden dann gewendet, damit die untere, feuchter gebliebene Seite, ebenfalls vortrocknet. Dann werden mehrere Soden zu kleinen, lose aufgebauten Häufchen aufgestellt (geringelt), damit die Soden dem Luftzug stärker ausgesetzt werden. Hat dann der Torf durch diese Trocknung noch größere Festigkeit erreicht, so wird er in größere Haufen gesetzt (gehäufelt). Der Trockenheitsgrad, den er bei dieser Operation erreicht hat, ist von der Dauer der Trocknung und den Witterungsverhältnissen stark abhängig. Er kann 30—60% betragen. Kommt der Torf nicht sofort zur Abfuhr, so werden noch größere Haufen, sog. Mieten, gebaut. Neuerdings ist man bestrebt, dieses Trockenverfahren zu vereinfachen und möglichst unmittelbar vom Trockenfeld die Torfabfuhr zu besorgen. Gut getrockneter Torf enthält weniger als 30% Wasser. Wesentlich unter 25% sinkt beim Feldtrocknen der Wassergehalt selten, es sei denn, daß er einen erheblichen Gehalt an Asche aufweist, die in allen Stadien den Wassergehalt herabsetzt vom Rohtorf bis zum lufttrockenen Torf.

Das Wenden, Ringeln, Häufeln, Mieten, Verladen erfordert sehr viel Arbeitskräfte. Es sind deshalb Vorschläge gemacht worden, auch diesen Teil der Arbeit maschinell zu besorgen. Technisch gelöst ist die Aufgabe des Einsammelns, Mietens und Verladens. Die ganze Torfgewinnung wird durch die Feldtrocknung zeitlich stark beschränkt. Durch Spät- und Frühfröste wird die Gewinnungsperiode in Deutschland auf 80—100 Tage eingeschränkt (betreffend Frostwirkung s. S. 151), die Verzinsung und Amortisation der Einrichtungen erschwert und damit der Brenntorf verteuert. Es sind deshalb schon so lange, als man überhaupt von einer modernen

Technik reden kann, Bestrebungen im Gange, die Trocknung des Torfes auf künstlichem Wege zu vollziehen.

II. Trocknung mit künstlicher Wärme. Es scheint naheliegend, den hohen Wassergehalt des Rohtorfs durch Verdampfung mit künstlicher Wärme zu beseitigen. Es ist auch in früheren Jahren eine Reihe von Patenten auf diesbezügliche Verfahren genommen worden. Ein solches Verfahren wäre aber unwirtschaftlich. Rechnet man, wie üblich, mit 600 *W. E.* für die Erzeugung von 1 *kg* Dampf von 100°, und nimmt man für die Torftrockensubstanz einen Heizwert von 5000 *W. E.* an, so enthält ein Rohtorf mit 89% Feuchtigkeit und 11% Trockensubstanz ziemlich genau die Wärmemenge (0,11 × 5000 = 550 *W. E.*), die notwendig wäre, um das in ihm enthaltene Wasser zu verdampfen (0,89 × 600 = 534 *W. E.*). Ein derartiger, verlustlos sich vollziehender Prozeß ist technisch nicht möglich. Bei dieser Beurteilung ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die zur Verdampfung des Wassers aufgewendete Wärmemenge verloren ist. Diese Annahme ist auch für die meisten Trockenanlagen zutreffend, da die Wiedergewinnung der Wärme technisch ungemein schwierig ist. Bei der Trocknung, z. B. in Kanälen, müssen sowohl als Wärmeträger wie als Dampfträger große Mengen Luft mitgeführt werden; dadurch wird der Wasserdampf verdünnt und die Wärmeregeneration etwa in Oberflächenkondensationen ungemein schwierig und unwirtschaftlich.

Die Wärme könnte aber nutzbar gemacht werden, wenn man den Vorgang im geschlossenen Gefäß vollzieht, also einen Dampfkessel mit Rohtorf füllt, heizt und den entwickelten Dampf zur Arbeitsleistung heranzieht. Diese Idee liegt dem GERCKEschen Torfdampfkessel (*D. R. P.* 115 007 [1899]) zugrunde. Sie ist technisch von der VEREINIGTEN MASCHINENFABRIK AUGSBURG, Nürnberg (*D. R. P.* 192 959 [1905]), gut durchgebildet worden (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1905**). Der Kessel ist in großem Maßstabe in der Wiesmoorzentrale versucht worden, hat sich aber nicht bewährt, vermutlich weil der geringe Wärmedurchgang, der dem Rohtorf eigen ist, und Schwierigkeiten, die Masse in der notwendigen Weise durch den Apparat zu bewegen, nicht die erwartete Leistung zuließen. Auch schädigten Staub- und Gasentwicklung den Betrieb der Dampfturbinen. — Es ist jedoch bemerkenswert, daß in diesem Verfahren die „Naßverkohlung" EKENBERGS (s. u.) unbewußt schon Anwendung fand; denn der Torfdampfkessel wurde mit 10,5 *Atm.* = 185° betrieben.

Wenn die unmittelbare Trocknung von Rohtorf mit künstlicher Wärme zu verurteilen ist und die Trocknung unter Verwertung des erzeugten Dampfes als nicht gelöst bezeichnet werden muß, so ist doch zu beachten, daß eine Nachtrocknung besonders da, wo Abwärme zur Verfügung steht, Vorteile bringen kann; erfordert doch, wieder ausgehend von 1 *kg* Rohtorf mit 89%, die Trocknung von 89% auf 50% Wasser: 472 *W. E.*, die Weitertrocknung von 50% auf 25%: 44 *W. E.* Ob die von STEINERT und MÖLLER und PFEIFFER (Mitt. Vereins Moorkultur **49**, 58, 89, 112, 183 [1931]) empfohlene Nachtrocknung der feldtrockenen Soden mit Heißdampf wirtschaftlich ist, ist noch nicht erwiesen.

III. Mechanische Entwässerung (der Torf als Kolloid). Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß der Torf sehr nahe Beziehungen zu den Kolloiden (s. Bd. **VI**, 708) hat. Jede Naturbildung, die ihr Entstehen organischem Leben verdankt, besitzt eine Oberflächenentwicklung, die sie den Kolloiden nahebringt. Nicht nur die Vereinigung einer größeren Anzahl von Zellen, sondern jede Zelle für sich enthält fast ausschließlich Bestandteile, die wir den Kolloiden zurechnen müssen. Demgemäß sind auch die Stoffe, die infolge der Vertorfung bei der Auflösung der organisierten Struktur zurückbleiben, Kolloide. Alle organischen Bestandteile des Torfs sind also Kolloide, und viele Erscheinungen, die uns bei der Arbeit mit dem Rohtorf begegnen, haben darin ihre Ursache.

Die Humifizierungsprodukte, die wir kurz Torfhumus nennen können, sind Quellungskolloide und haben gewisse Ähnlichkeit mit Leim, Gelatine, Stärkekleister,

Seife, Ton. Mit ihnen gemein hat Torfhumus die Eigenschaften, in großen Mengen Wasser aufgequollen zu sein, beim Trocknen sehr stark zu schrumpfen und schließlich in kleine würfelartige, spröde Stückchen zu zerspringen. Auf der starken Schrumpfung beruht seine oben S. 141 hervorgehobene Wirkung in den verschiedenen Formen des Knettorfs, in denen er gewissermaßen als Bindemittel dient. Im Gegensatz zu den eben genannten Kolloiden ist der Torfhumus ein „irreversibles Kolloid“. Jene können nach dem Trocknen immer wieder mit Wasser zu Gelatine und kolloiden Lösungen aufquellen. Der Verteilungszustand jener ist reversibel, der des Rohtorfes nicht. Einmal getrocknet, kann er die Quellung nicht mehr im ursprünglichen Umfange durchmachen. Es ist wohl noch eine ziemlich große Teilchenfeinheit vorhanden; aber die Bindekraft, die der frische Rohtorf besitzt, ist dem einmal getrockneten Torfhumus durch Vermengen mit Wasser nicht mehr zu verleihen. Dies ist wichtig, weil trocknender Knettorf sich mit einer Kruste des Torfhumus umgibt, die kein Wasser mehr aufnimmt. Daß auch im trockenen Torfhumus noch erhebliche Teilchenfeinheit vorliegt, geht z. B. aus den Hygroskopizitätsbestimmungen hervor.

Überhaupt lassen sich die Zustände, die der Torf beim Trocknen durchläuft, wie auch diejenigen, die durch die verschiedenen, die Wasserbindung lockernden Maßnahmen hervorgebracht werden, am besten durch Aufnahme der Konzentrations-Dampfdruck-Diagramme festlegen. KEPPELER und KRANSZ (*Kolloid-Ztschr.* **36**, Erg.-Bd. ZSIGMONDY-Festschrift 318 [1925]) leiteten aus solchen Aufnahmen folgende Gleichgewichtswassergehalte ab:

Wassergehalt Prozent in	Nach Absickern	Abgepreßt	Lufttrocken	Erneut stark benetzt
Torfhumus unverändert . .	85	75—80	18	43
„ gefroren	84	70	15	40
„ auf 100° erhitzt .	83	70	8	33
„ „ 230° „ .	61	50	2,5	10

Ähnliche Aufnahmen für Torf bei ODEN (*Kolloidchem. Beih.* **11**, 117 [1919]), KEPPELER, (Mitt. Fördrg. Moork. **47**, 142 [1929]) und STADNIKOFF (*Kolloidchem. Beih.* **30**, 197—297 [1930]).

Auf dem Kolloidcharakter des im Rohtorf enthaltenen Torfhumus beruht die große Schwierigkeit, auf mechanischem Wege, also durch Abpressen, den Wassergehalt zu entfernen (Wo. OSTWALD, *Kolloid-Ztschr.* **29**, 316 [1921]; OSTWALD und WOLSKI, ebenda **30**, 119, 187 [1922]; OSTWALD und WOLF, ebenda **31**, 197 [1922]; **32**, 137 [1923]; **43**, 336 [1927]; OSTWALD und RÖDIGER, ebenda **43**, 225 [1927]; STADNIKOFF, *Kolloidchem. Beih.* **30**, 197, 297 [1930]). Es ist ein viel verbreiteter Irrtum, daß im Torf zurückgebliebene Pflanzenzellen dieses Wasser festhalten. Beim Torf aus Niederungsmooren sind im allgemeinen nur wenig Zellen vorhanden. Was in ihm enthalten ist, sind vorwiegend die Hüllen von Rhizomen, Wurzeln und Radicellen, die beim Abpressen kaum Wasser zurückhalten, sondern im Gegenteil Kanäle bilden, die das Wasser aus dem Preßkuchen leichter abführen. Was beim Hochmoor an Zellen erhalten ist, entstammt vorwiegend dem Torfmoos (Sphagnum), dessen Struktur besondere Beachtung verdient.

Die Abb. 49 zeigt in *2* eine Gruppe zusammenhängender Zellen dieses Mooses. Die dunklen Stellen sind die lebenden, mit Protoplasma erfüllten Zellen. Zwischen sie eingelagert liegen sehr viel größere, durch Spiralen versteifte, leere bzw. wasserführende Zellen. Diese haben Löcher, um die Pflanze mit dem nährstoffarmen Wasser durchfluten zu können. Diese Löcher sind in der Abbildung durch Pfeile hervorgehoben. Noch deutlicher tritt das Überwiegen dieser Wasserzellen hervor in den Querschnitten von Sphagnumblättchen (*3*). Diese durchlöcherten Zellen können durch Zusammenpressen natürlich weitgehend entwässert werden, und, wenn sie in einem Preßkuchen liegen, bilden sie ähnlich, wie dies für die Radicellen gesagt ist, Kanäle, die das Überschußwasser aus dem Innern herausführen.

Durch den Bau dieser Pflanze wird eine ungeheure Oberflächenentwicklung verursacht, deren Benetzung allein schon große Wassermengen erfordert. Tatsächlich ist auch die Abpreßbarkeit beim jüngeren Moostorf wesentlich besser als beim älteren, stark zersetzten. Im Gegensatz zur vielverbreiteten Meinung begünstigt also die Zellenstruktur die mechanische Entwässerung und hindert sie nicht. Es ist

darum ein Unding, vom Aufschluß der Zellen zum Zwecke der leichteren Abpreßbarkeit zu sprechen.

Für die Durchführung der mechanischen Entwässerung sind noch weitere Gesichtspunkte wichtig. Das Wasser, das aus einem unter Druck stehenden Rohtorf abfließen soll, muß sich in capillaren Räumen allerkleinster (mikroskopisch bis ultramikroskopisch kleiner) Dimensionen bewegen. Die Widerstände, die sich diesem Abfluß entgegenstellen, werden umso geringer sein, je kürzer die Wege sind, d. h. je dünner die abzupressende Schicht und je größer relativ die dem Wasserabfluß sich bietende Oberfläche ist. Weiter ist bemerkenswert, daß der Abschluß der Gefäße, in denen der Rohtorf unter Druck steht, besonders ausgebildet sein muß. Der Rohtorf besitzt starke Bildsamkeit, die unter Druck so stark hervortritt, daß er sich wie eine Flüssigkeit von mäßiger Viscosität verhält. Er dringt deshalb durch die geringsten Undichtigkeiten gleich einer Flüssigkeit. Allerfeinste Siebe, Filtertücher u. s. w., die natürlich druckfestere Unterlagen haben müssen, sind jedoch verwendbar. Sie dichten sich im Betriebe durch die Verstopfung mit Preßgutteilen und halten so den Rohstoff zurück, wie ein nicht ganz dichtes Papier kolloide Niederschläge beim längeren Filtrieren zurückhält.

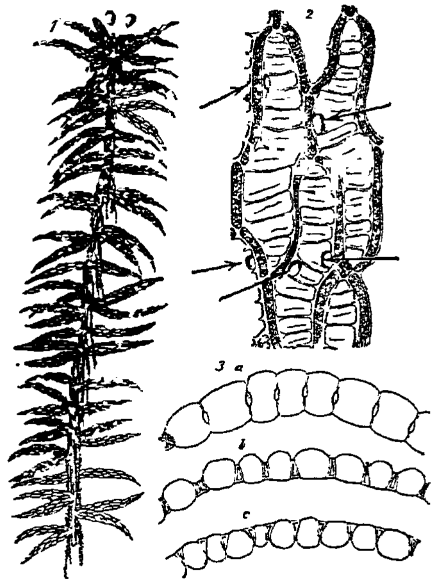


Abb. 49. Torfmoos (Sphagnum). (Nach PAUL, Mitt. d. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 4 [1910].)

Was die Frage des Energieaufwands betrifft, so ist ganz allgemein zu sagen, daß die für die Entfernung eines gewissen Wasserquantums aufzuwendende Preßarbeit wesentlich geringer ist als die Arbeit, die der für die Verdampfung der gleichen Wassermenge notwendigen Wärme äquivalent ist. Unbehandelter Torf macht beim Abpressen der ersten Wassermengen nur den 500sten Teil derjenigen Arbeit notwendig, die man für die Verdampfung des Wassers aufwenden müßte. Die obigen Hinweise auf den Wärmeverbrauch beim Trocknen zeigen, daß eine künstliche Entwässerung ein Produkt mit 50, höchstens 55% Wasser liefern sollte. Dann aber liegt für sämtliche Methoden der künstlichen Entwässerung das Hauptproblem in der Langsamkeit, mit der das Wasser, namentlich nach Erreichung eines gewissen, aber wärmewirtschaftlich unzureichenden Entwässerungsgrades abfließt, wodurch die Ausbeute an Trockentorf in der Zeiteinheit außerordentlich stark herabgesetzt wird.

Seit langer Zeit haben sich viele Erfinder bemüht, das Problem der künstlichen Entwässerung von Rohtorf technisch zu lösen. Die ernsthafter zu nehmenden Vorschläge nehmen auch nach Möglichkeit auf die vorbehandelten Gesichtspunkte Rücksicht. Sie suchen eine allmähliche Steigerung des Druckes, lange Druckdauer, dünne Rohtorfschicht und geeigneten Abschluß des unter Druck stehenden Torfes in ihren Einrichtungen zu vereinen. Ein starker Aufwand an technischen Ideen ist diesen Problemen gewidmet. Schon Ende der Fünfzigerjahre haben KOCH & MANHARDT (VOGEL, Der Torf. Braunschweig 1859, S. 81), Schleißheim b. München, den Torf zwischen auf Walzen laufenden Preßbändern abzupressen versucht. An einer im technischen Maßstabe durchgeführten Anlage hat man die Möglichkeiten geprüft und in jeder Hinsicht Verbesserungen anzubringen versucht. Das Unternehmen hat aber mit einem Mißerfolg geendet, weil eben die Leistungsfähigkeit durch die un-

geheuer lange Druckdauer stark beeinträchtigt war und auch das erhaltene Produkt nicht den wünschenswert geringen Wassergehalt hatte.

Trotz dieses Mißerfolgs ist die mechanische Entfernung des Wassers ohne Vorbehandlung von Rohtorf immer wieder versucht worden, und die Patentliste enthält eine reiche Anzahl von Vorschlägen. Um ein Bild zu geben, seien kurz 2 erwähnt.

Es werden z. B. im spitzen Winkel zueinanderstehend sich drehende Kreisscheiben verwendet, bei denen die dem Umfang benachbarten Stellen einen sich verjüngenden, den Druck langsam steigernden Preßkanal bilden (ESTERMANN, *D. R. P.* 133375). Man ließ ferner gegen eine durchlässige Walze von großem Durchmesser ein gespanntes, aus Stahldraht hergestelltes Filterband, das auf einer Reihe kleiner Walzen lief, mit geringer werdendem Abstand laufen und suchte so durch die Raumverringerung den Druck zu steigern und mit langer Dauer zur Auswirkung zu bringen (BOCKFISCH, *D. R. P.* 117651). WOLFF berichtet, daß die maximale Leistung einer solchen Maschine ein Torf mit 70% Wasser war. Die Maschine sei aber mehr „eine Bandzerstörungsmaschine" als eine Presse gewesen.

Auf Grund dieser und anderer mit allen technischen Mitteln durchgeführten Versuche steht fest, daß es bei den heutigen und noch höheren Brennstoffpreisen wirtschaftlich unmöglich ist, aus Rohtorf ohne Vorbereitung das Wasser so weitgehend zu entfernen, daß der erhaltene Torf praktisch verwendbar ist.

Es ist oben dargelegt, daß die relative Größe der Oberfläche, die in einem Preßkuchen dem Abfluß des Wassers zur Verfügung steht, von großem Einfluß auf den Erfolg der Pressung ist. Schon deshalb ist der Erfolg des Pressens umso größer, je kleiner der Preßkuchen ist. Dazu kommt, daß die Wege, die das Wasser auf den ungemein feinen Capillarräumen zurückzulegen hat, umso kleiner werden, je kleiner der Preßkuchen ist. Dieser Gesichtspunkt ist zu berücksichtigen, wenn man Versuche im kleinen auf Versuche im großen Maßstabe übertragen will. Es kann aber auch eine andere Folgerung aus diesem Verhalten gezogen werden: man kann einen großen Preßkuchen aus einer Unsumme kleiner zusammensetzen. Wenn man nämlich kleine Stückchen Rohtorf mit feinem, fremdem, hartem Material umhüllt, so erhält man kleine Preßkörper aus Rohtorf von fremdem, hartem Material umgeben, das seinerseits die Widerlager bildet, zwischen denen diese kleine Torfmasse abgepreßt wird. Gleichzeitig bilden diese fremden, nichtquellenden Bestandteile Wege, aus denen das Wasser leichter aus dem Gesamtpreßkuchen abfließen kann. Dieser Gedanke ist schon frühzeitig aufgegriffen. FÖLSCHE hat schon 1881 diese Wirkung erkannt (*D. R. P.* 15172). BRUNE & HORST haben die Erscheinung erneut beobachtet und sie zur Grundlage eines langjährigen Strebens um die Lösung der Frage der künstlichen Torfentwässerung gemacht. Der wertvollste Gedanke in ihren Arbeiten ist der, daß die Mischung des Rohtorfs mit dem Trockenmaterial in besonderer Art erfolgen muß. Wird zu innig gemischt, so werden gewissermaßen die Fremdkörper durch den Rohtorf verschmiert, und die angestrebten filtrierenden Innenwege im zu pressenden Rohtorf kommen nicht zustande. Es ist deshalb wesentlich, die Mischung so zu vollziehen, daß kleine Klümpchen von Rohtorf gewissermaßen mit dem Trockenprodukt eingestäubt werden. Da dieses Trockenpulver immerhin eine gewisse Saugwirkung hat, wird die Oberfläche der umhüllten Teilchen entwässert. Die äußeren Schichten verlieren an Plastizität und bilden mit dem Trockenpulver eine Hülle, die das Ausquetschen breiigen Rohtorfes hindert.

Das Pressen eines aus vielen solchen eingestäubten Klümpchen bestehenden Kuchens soll geradlinig erfolgen, so daß die Netzstruktur von trockenem, porösem Material, das auf diese Weise zustande kommt, möglichst wenig gestört wird. Während man ursprünglich mit Kokspulver gearbeitet hat, ist man frühzeitig zu der Verwendung von Trockentorf übergegangen, der ungefähr in Mengen von 10—20% des Torfes zugesetzt wird. In der Tat wird durch eine solche Zumischung die Pressung des Wassers ungemein erleichtert. Das Wasser fließt prompt aus dem Rohtorf ab. Der genannte Zusatz hat auch eine weitere Wirkung. Er gestattet, wesentlich gröberes Filtermaterial als Wandung der Preßkästen zu verwenden. Während sonst der Torf in seiner hohen Plastizität durch die feinsten Öffnungen durchquillt, können beim genannten Verfahren relativ grobe Öffnungen in den Wandungen der Preßkästen bleiben. Dies hat zu einer einfachen Konstruktion der Preßkästenwände geführt. Das Verfahren hat seit der Aufdeckung der grundlegenden Erscheinungen eine lange Reihe von Entwicklungsstadien bezüglich der technischen Ausführungsformen durchgemacht. Große Mittel sind in die Entwicklung kontinuierlicher Pressen gesteckt, deren Grundprinzip war, einzelne Preßkästen an bestimmter Stelle zu füllen und dann auf einem Kreisweg unter dauernder Steigerung des Druckes

wandern zu lassen, sie nach erfolgter Pressung zu entleeren, erneut zu füllen und wieder den Preßweg entlang zu führen[1]. Das brachte für die Konstruktion und im Betriebe große Schwierigkeiten. Man ist dann dazu übergegangen, stehende hydraulische Pressen mit Preßräumen bis 8 m^3 zu bauen. Sie hatten den Vorteil, daß keine Horizontalbewegung des unter Druck stehenden Aggregates notwendig wird, daß nicht der Weg des Preßkolbens ohne Rücksicht auf den oft unerwartet hoch ansteigenden, zum Bruch von Maschinenteilen führenden Druck festgelegt wird, sondern der Enddruck. Diesem Vorgehen kam die Beobachtung entgegen, daß das Abfließen des Wassers auf den vom Staub gebildeten Kanälen sich sehr viel rascher vollzieht als der Austritt des Wassers aus den einzelnen Rohtorfkrümeln. Die Preßzeit nimmt also mit der Vergrößerung des für das Abpressen des Haufens von eingepuderten Rohtorfkrümeln gewählten Preßkastens nur langsam zu. Die Praxis hat aber gezeigt, daß bei den ganz großen Preßkästen das Preßergebnis sowohl im Hinblick auf die Preßdauer wie den Preßeffekt nicht voll befriedigen. Neuere Versuche lassen erkennen, daß Bandpressen mit verhältnismäßig dünnen Schichten des Preßgutes rasch und ausgiebig die gepuderten Krümel entwässern. Die nächste Entwicklung wird die Kombination der ortsfesten großräumigen hydraulischen Pressen mit der Dünnschicht-Bandpresse (NEYNABER, *D. R. P.* 516 762) sein.

Das Verfahren (anfangs in Händen der NASSPRESS-GES., Wiesbaden, dann der mehrfach umorganisierten GES. F. MASCHINELLE DRUCKENTWÄSSERUNG, Düsseldorf, darnach Madruck-Verfahren genannt) liefert bei zweimaliger Pressung ein Preßgut mit 54–56% Wasser, das seinem Wassergehalt nach der Rohbraunkohle entspricht (N. HARTUNG, Das Madruck-Verfahren zur maschinellen Entwässerung von Rohtorf. München (Pflaum) 1922, sowie HORST, Diss. Hannover) und wie diese auf 12–15% Wasser weiter getrocknet und brikettiert werden kann. Anlagen in Rußland (liegende Ringpresse), in Sanimoor am Starnberger See (stehende Ringpresse) sind wegen der Mängel der kontinuierlichen Ringpressen stillgelegt. Im Staatsmoor bei Oldenburg gab eine Anlage, in der die stehende Ringpresse mit großräumiger Hydraulikpresse kombiniert wurde, zufriedenstellende Ergebnisse. Auf Grund dieser Erfahrungen ist 1931 bei Staltach am Starnberger See eine neue, nur mit hydraulischen Großraumpressen ausgestattete Anlage errichtet worden. Ihre ersten Ergebnisse zeigen technisch vollkommenes Funktionieren, lassen aber noch bezüglich der mengenmäßigen Produktion zu wünschen übrig. In Rußland hat man eine geeignete Kombination des Madruck-Verfahrens mit der Rohtorfgewinnung durch Abspritzen (s. „Spritztorf") gefunden (vgl. unten „Elektrolytzusatz").

Es ist bemerkenswert, daß dieses Verfahren, schwer entwässerbare Körper unter Zusatz von geeignetem, trockenem Material abzupressen, auch auf andere Körper, wie Kohlenschlamm, gefällte Kieselsäure, Tonerde u. s. w., übertragen werden soll.

Maßnahmen zur Herabminderung der Wasserbindung im Rohtorf. Da die Schwierigkeit, das Wasser aus dem Rohtorf zu entfernen, auf dem kolloiden Zustande beruht, ist es möglich, durch die Beseitigung oder die Beeinflussung dieses Zustands den Abfluß des Wassers zu erleichtern. Alle jene Mittel, die in kolloiden Lösungen eine Koagulation herbeiführen, sind für diesen Zweck verwendbar. Das Wesentliche des Vorgangs beruht darauf, daß die kleinen, den Dimensionen des Moleküls nahestehenden Teilchen sich zu gröberen zusammenlagern. Man kann durch Aufschlämmen mit Wasser Suspensionen von Torfhumus herstellen, die so gleichmäßig sind, daß man, wie in einer Milch, keine Einzelteilchen erkennt. Solche Suspensionen haben eine hohe Beständigkeit. Auch in längerer Zeit setzt sich aus ihnen die feste Substanz nicht zu Boden. Beim Versuch, sie zu filtrieren, geht das Feste mit dem Wasser durch das Filter.

I. Elektrolytzusatz. Setzt man einer solchen Suspension Elektrolyte bestimmter Art, u. zw. Salze oder Säuren hinzu, so tritt sogleich eine Ausfällung der festen Substanz ein. Man erkennt deutlich, wie in der milchigen Brühe, die vorher keine Einzelheiten erkennen ließ, Flocken auftreten, die, größer werdend, sich vom Wasser trennen und langsam zu Boden sinken. Eine solche „ausgeflockte" Suspension läßt sich nun klar filtrieren. In ähnlicher Weise wirken die genannten Zusätze, wenn sie dem moorfeuchten Torf zugefügt werden (*M. L. B., D. R. P.* 160 938 [1903]).

[1] Über die Entwicklung des Madruck-Verfahrens vgl. Mitteilungen des Vereines zur Förderung der Moorkultur **32**, 172 [1914]; **38**, 155 [1920]; **40**, 144 [1922]; **41**, 84 [1923]; **42**, 238 [1924]; **43**, 151, 175 [1925]; **44**, 220, 243 [1927]; **46**, 10, 37 [1929]; **48**, 82, 100 [1930].

Es ist nicht zu verkennen, daß diese Zusätze eine wesentliche Erleichterung des Abpressens herbeiführen. In den Versuchen von KEPPELER und RAAPKE ist gefunden worden, daß die aufzuwendende Arbeit durch die Zusätze vermindert wird. In den Anfangsstadien beträgt diese etwa nur ein Viertel der Arbeit, die beim Auspressen eines unveränderten Torfs notwendig wäre; aber die Abflußbeschleunigung und der Preßerfolg sind auch hier begrenzt. ODÉN (Teknisk Tidskrift 1920, H. 3 und 4) hat ähnliche Versuche veröffentlicht. Auch in seinen Versuchen ist kein für eine wirtschaftliche Entwässerung ausschlaggebender Erfolg erkennbar.

Die genannten Zusätze sollten in ähnlicher Weise bei der einfachen Lufttrocknung wirken. Bei Untersuchungen, die Verfasser ausgeführt hat, ist aber auch kein beachtlicher Erfolg erzielt worden. Dies mag daher kommen, daß die Zusätze, die billig genug sind und gleichzeitig eine stark flockende Wirkung auf die Kolloidsubstanz ausüben, meist hygroskopisch sind. Merklich wirksam sind nur wenige (HCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$). In Holland ist das Verfahren empfohlen, technisch durchgeführt, aber wieder verlassen worden.

Die durch den Elektrolytzusatz hervorgebrachte Steigerung der Filtrationsgeschwindigkeit von Torfschlempen hat aber doppelte praktische Bedeutung, weil in dem flüssigen Zustand die Vermischung mit dem zu koagulierenden Torf erleichtert und zu großer Wirkung gebracht wird und für den Abbau nach dem Spritztorfverfahren (s. o.) fördernd ist. Die Wirkung verschiedener Elektrolyte auf die Filtrationsgeschwindigkeit haben WO. OSTWALD und STEINER (*Kolloid-Ztschr.* **36**, 46 [1925]; *Kolloidchem. Beih.* **21**, 149 [1925]) untersucht. STADNIKOFF (*Kolloid-Ztschr.* **37**, 40 [1925]; *D. R. P.* 362 739) fand kolloide Eisenhydroxydlösung bei der Koagulierung von Torfaufschlämmungen besonders wirksam. Sie soll zur Vorbereitung von Spritztorfschlempen für das Abpressen nach dem Madruck-Verfahren verwendet werden (STADNIKOFF, Neuere Torfchemie, S. 68). Sehr geeignet fanden STADNIKOFF und JEVANOWSKY (*Kolloid-Ztschr.* **35**, 174 [1925]) eine Gipslösung für Koagulierungszwecke. Wegen des geringen Preises kann sie beim Spritztorfverfahren Verwendung finden. Sie beschleunigt das Absickern des Wassers, läßt den Torf rascher trocknen und hat dazu den wesentlichen Vorteil, bei der mehrfachen Überschwemmung mit dem Spritztorfschlamm die Trockenfelder vor Verstopfung dauernd zu schützen, um sie immer saugfähig zu erhalten. NEYNABER (*D. R. P.* 530 487) benutzt Elektrolyte zur Festigung der leicht abrutschenden Püttenwände.

II. Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung. Eine weitere Möglichkeit, das Wasser von den unendlich großen Oberflächen, die sich im Innern des Rohtorfs infolge der überaus kleinen Einzelteilchen befinden, zu verdrängen, besteht darin, daß man mit dem Rohtorf Flüssigkeiten mischt, die in Wasser nicht löslich sind und die Torfsubstanz besser benetzen als Wasser. Nasser Torf nimmt erhebliche, bis zu der Trockensubstanz gleichen Mengen Öl auf und hält sie, selbst beim Trocknen, fest, so daß im trockenen Produkt 50% Öl enthalten sind, ohne daß der trockene Torf etwa Öl ausschwitzt oder sich ölig anfühlt.

Dies alles sind Tatsachen, die schon lange bekannt sind. LEWICKI (s. ZALOZIEKI, Torf und Erdöl auf Basis eines gemeinsamen Destillationsprozesses. Lemberg 1904) hat dieses Verhalten mit der Ölraffination verbinden wollen, um mit den heißen Dämpfen das Wasser des Rohtorfs auszutreiben und gleichzeitig infolge der Aufnahme der Öle im Torf ein hochwertiges Produkt zu erzielen. Ferner hat ZAILER (Z. f. Moorkultur und Torfverwertung **6**, 96 [1909]) gezeigt, daß Rohtorf, wenn er mit Mineralölen versetzt ist, etwas besser trocknet als der Rohtorf an sich. Versuche, die wir schon im Jahre 1912 mit Kreosotöl und leichtem Gasöl ausgeführt haben, haben gezeigt, daß beim Abpressen durch die Benetzung mit Ölen zwar eine Beschleunigung des Wasseraustritts eintritt, aber der Grad der erreichbaren Entwässerung ungenügend ist. Neuerdings haben sich BECHOLDT und SCHMIK ein auf diesen Vorgängen beruhendes Verfahren durch *D. R. P.* 306 957 schützen lassen, wobei Benzol als Verdrängungsflüssigkeit verwendet werden soll. Eine praktische Ausführung hat das Verfahren nicht gefunden. Läßt man das Öl unter Druck und bei höherer Temperatur einwirken, so läßt sich die Entwässerung mit der Vorbereitung für die Druckhydrierung verbinden. Nach dem *D. R. P.* 527 519 der *I. G.* werden die festen nassen Brennstoffe zusammen mit den flüssigen Brennstoffen oder die flüssigen Brennstoffe für sich auf über 200° unter einem den jeweiligen Dampfdruck des Wassers überschreitenden Drucke erhitzt. Dabei wird das Wasser praktisch vollständig in flüssiger Form abgeschieden, der feste Brennstoff aber schon angeschwelt. Das Verfahren ist also gewissermaßen eine „Naßverkohlung“ (s. S. 151) im Öl. Die Bedeutung dieses Verfahrens liegt darin, daß es auf diese Weise gelingt, die Herstellung der Kohlenölpaste für die Druckhydrierung mit der Entwässerung der Rohbraunkohle zu verknüpfen und dabei ein Trockenprodukt von höherer Reaktionsfähigkeit als

beim üblichen Trocknen zu erhalten. Für das Problem der Torfentwässerung für sich hätte das Verfahren Bedeutung, wenn Öle billig genug zur Verfügung ständen.

III. Ausfrieren. Es ist bekannt, daß kolloide Lösungen durch Ausfrieren des Lösungsmittels ausgeflockt werden. In Zeichentusche z. B., die eine stabile Emulsion von Ruß darstellt, wird durch das Gefrieren der emulgierte Ruß ausgeflockt. Auch beim Torf wird der Dispersitätsgrad des Torfhumus durch das Gefrieren herabgesetzt; der Torfhumus verliert dadurch seine Bindekraft und Fähigkeit zu schrumpfen. Eine Torfsode, die beim Eintreten des Frostes noch nicht ausreichenden Trockenheitsgrad erreicht hat, verliert beim Gefrieren die Eigenschaft, zu schwinden. Beim nachherigen Trocknen erhält sich das große Volumen des nassen Zustands. Er ist infolgedessen trocken sehr locker, von geringer Festigkeit und zerfällt leicht zu Mull. Das ist bei der Verwertung für Brenntorfzwecke sehr störend, wenn auch der Heizwert keine Veränderung erfährt. Darin liegt einer der Hauptgründe für die zeitliche Begrenzung der weiter oben geschilderten natürlichen Trocknungsmethoden. Taut gefrorener Torf langsam auf und bleibt das Wasser mit ihm in Berührung, quillt er wieder auf (Unterschied vom Trocknen und Erhitzen). Darauf beruht die Erscheinung, daß der im Moore anstehende Torf durch Frost seine Plastizität und Bindekraft nicht verliert. Für die Streutorfgewinnung ist das Gefrieren der Soden nicht nur nicht gefährlich, sondern erwünscht. Beim Neueintreten der günstigen Jahreszeit wird die Trocknung beschleunigt, die Zerkleinerung der Sode erleichtert und die der Streu notwendige Aufsaugefähigkeit besser erhalten. Die durch das Gefrieren herbeigeführte Veränderung des Torfhumus führt auch dazu, daß aus dem durchgefrorenen Torf durch Pressen das Wasser leichter zu entfernen ist. Es ist dieses Verhalten auch die Grundlage eines von ALEXANDERSON patentierten Verfahrens (*D. R. P.* 217118). Eine wirtschaftlich erfolgreiche Anwendung hat aber das Verfahren nicht gefunden.

SCHIMANSKI (*D. R. P.* 449861) will den gefrorenen Torf zerkleinern und im gefrorenen Zustande abpressen. In der Tat ist die Entwässerung dann besser als nach vorherigem langsamem Auftauen. Die technische Durchführung des Gedankens ist aber zu teuer.

IV. Hitzewirkung (Naßverkohlung). In ähnlicher Weise wie das Ausfrieren wirkt die Hitze auf den Torfhumus ein. Das Kolloid verliert die hohe Dispersität, wird gewissermaßen körnig und läßt sich infolgedessen leicht abpressen. Es kommt hinzu, daß die Viscosität des Wassers bei höherer Temperatur herabgesetzt ist und auch dadurch der Wasserabfluß beschleunigt wird. Auch dieses Verhalten ist gelegentlich versuchsweise zur Grundlage zu Preßversuchen von Torf gemacht worden. Hierher gehören auch Vorschläge, bei denen der Torf mit elektrischem Strom, besonders mit Wechselstrom, behandelt werden soll. Der Widerstand, den der Strom im Torf findet, führt zu einer Erhitzung desselben, die dann, wie vorstehend geschildert, wirkt. Daneben gehen die weiter unten zu besprechenden osmotischen Erscheinungen einher.

Mit mäßiger Erhitzung bis zum Siedepunkt des Wassers wird wenig erreicht. Die Wirkung wird tiefer greifend, wenn wir über 100° hinausgehen, also die Erhitzung in geschlossenen Gefäßen vollziehen, die eine Verdampfung des Wassers und damit Konstanthaltung der Temperatur auf 100° verhindern. Diesen Weg hat zuerst EKENBERG beschritten (*D. R. P.* 161676). Er erhitzt den Rohtorf in geschlossenen Gefäßen auf mindestens 150°; dabei erfährt dieser eine so weitgehende Veränderung, daß das Wasser unter Druck sehr leicht abfließt. Die Vergröberung der Teilchen geht so weit, daß das behandelte Material nicht mehr schleimig, sondern mehr krümelig ist. Geht man über 150° hinaus, so treten auch chemische Reaktionen auf, insofern als Kohlendioxyd und Wasserstoff, auch etwas Methan auftreten. Es findet also gewissermaßen eine künstliche Inkohlung[1] statt.

---

[1] BERGIUS, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Reaktionen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses von Steinkohle. Halle 1913; s. ferner WO. OSTWALD, *Kolloid-Ztschr.* **30**, 119, 187 [1922].

Wird das Wasser aus dem nach EKENBERG veränderten Torf abgepreßt, so entsteht ein Preßkuchen, der ganz gleichmäßig in exakter Form trocknet, während der Preßkuchen eines unveränderten Torfes wie eine Leimtafel ungleichmäßig verschrumpft, sich zusammenzieht. Rein technisch betrachtet, liegt hier ein beachtenswerter Effekt vor. Der ihm zugrundeliegende Vorgang wurde von EKENBERG Naßverkohlung genannt. Mit großen Mitteln haben auch die auf das EKENBERG-Verfahren gegründeten Gesellschaften, zuletzt die WET CARBONISING CO. LTD., nach technischen Durchführungsmöglichkeiten gesucht, die eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergeben könnten. Eine Hauptschwierigkeit ist die, daß die Wärmeleitfähigkeit des Rohtorfes sehr gering ist und infolgedessen große Durchgangsflächen und sehr große Zeitdauer für die Erhitzung des Rohtorfes auf die Reaktionstemperatur notwendig sind. Auch die Reaktion selbst bedarf einiger Zeit. Schließlich aber ist besonders wichtig, daß die großen Wärmemengen, die für diese Erhitzung aufgewendet werden, wenn sie nicht in irgend einer Form wieder gewonnen werden, das Verfahren wirtschaftlich stark belasten. Für eine Durchführung im großen ist es deshalb unbedingt notwendig, eine Regeneration der Wärme herbeizuführen. Die WET CARBONISING CO. hat mit Unterstützung der englischen Regierung in Dumfries in Schottland unter Berücksichtigung der genannten Umstände eine Anlage nach EKENBERG gebaut.

Das in großem Maßstabe durchgeführte Verfahren war erfolglos. Es traten viele Schwierigkeiten auf. Zum Beispiel lieferte die hohe Erhitzung organische Säuren, die die Apparate anfraßen, und zur Neutralisation zugesetzter Kalk führte zu Salzkrusten (Calciumoxalat), die den Wärmedurchgang hinderten. Hauptsächlich war trotz sinnvollster Einrichtungen zur Wärmeregeneration die Wärmebilanz negativ. Einer Prüfung zufolge, die ROOS AF HJELMSÄTER, Stockholm, in Dumfries vorgenommen hat, wurden zur Brikettgewinnung gebraucht 596 Million. *Cal.*, während gleichzeitig 641 Million. *Cal.* an Steinkohle zur Durchführung des Verfahrens aufgewendet wurden; oder, anders ausgedrückt, um 136 *t* Briketts pro Tag zu erzeugen, waren 121 *t* Steinkohle notwendig (EKENBERG, Engineering **1909**, S. 737, übersetzt von DIRFELD, *Dinglers polytechn. Journ.* **1910**, 151; ROOS AF HJELMSÄTER, Teknisk Tidskrift **50**, 181 [1920]).

Auch die neueren Versuche (TEN BOSCH, Lenz) sind gescheitert. Auch der Versuch BRATS, die bei der Druckerhitzung von Torf mit Kalk erhältlichen wasserlöslichen Salze (der Humalsäure nach POPP), die sich für medizinische und veterinärmedizinische Zwecke empfahlen, zu gewinnen, konnte sich nicht zu dauernder Anwendung durchsetzen.

V. Elektroendosmose. Auch diese capillarchemische Erscheinung wurde zur Abscheidung des Wassers aus dem Rohtorf benutzt. Sowohl die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens wie die Anwendung auf das Problem der künstlichen Entwässerung des Rohtorfs ist im Beitrag Elektroosmose (Bd. IV, 403) beschrieben. Das nach dem Verfahren erhaltene Produkt ist, namentlich bei Nachtrocknung, ein ausgezeichneter Brennstoff, dicht, hornhart, kleinstückig. Die umfangreichere Anwendung des Verfahrens wurde bis jetzt durch die im Verhältnis zum Wert des Endprodukts hohen Anlage- und Betriebskosten verhindert.

So zeigt ein Überblick über die Methoden zur künstlichen Entwässerung des Rohtorfs, daß, abgesehen vom Madruck-Verfahren (s. o. S. 149), z. Z. keines der genannten Verfahren einen praktischen Erfolg erzielt hat. Ein Erfolg ist auch nur dann zu erwarten, wenn mehrere Effekte zur Verbesserung der Preßwirkung kombiniert werden. Die neuesten Vorschläge deuten auch in diese Richtung (BORN, TEN BOSCH, *D. R. P.* 527 096). Ferner ist die besonders sorgfältige Durchbildung der maschinentechnischen Seite von grundsätzlicher Bedeutung.

Bewertung des Brenntorfs. Feststehende Grundsätze für die Bewertung des Brenntorfs bestehen nicht. Am meisten wird sein Gebrauchswert beeinflußt durch den Gehalt an Wasser und Asche. In gleichem Maß ist die Dichte von Bedeutung. Als praktisches Maß für diese dient das „Schüttraumgewicht“, d. i. das Gewicht des lose aufgeschütteten m^3. Es sind Bestrebungen im Gange, den Heizwert und das Schüttraumgewicht zur Grundlage der Bewertung zu machen. 1. Torf erster

Güte hat über 3500 *W. E.*; 2. mittlerer Güte 2800–3500; 3. geringwertiger 2000–2800; 4. Torf unter 2000 *W. E.* ist unverkäuflich. Die entsprechenden Stufen für das Schüttraumgewicht sind über 300 *kg* pro m^3, 225–300, 150–225. Torf, der ein geringeres Schüttraumgewicht hat als 150 *kg* pro m^3, ist als Brenntorf nicht verkäuflich. Er wäre als „Zündtorf" zu bezeichnen. Schüttraumgewicht und Heizwert gehen nicht parallel. Ein Torf mit sehr hohem Schüttraumgewicht kann einen niedrigen Heizwert haben. — Für praktische Zwecke genügt oft die Feststellung von Wasser- und Aschegehalt. Ungefähr mit der obigen, auf den Heizwert gegründeten Klassifizierung stimmen folgende Gruppen überein: 1. weniger als 28% Wasser + Asche, 2. 28–40% Wasser + Asche, 3. 40–55% Wasser + Asche, 4. über 55% Wasser + Asche. Im übrigen sei auf die Besprechung der Eigenschaften der verschiedenen Torfarten (S. 136) hingewiesen sowie auf die im Bd. **II**, 654 und in folgender Tabelle angeführten Analysen.

Nordwestdeutscher Hochmoortorf.

Herkunft	Im Zustande der Lieferung			
	Wasser %	Asche %	Brennbares %	Heizwert (*Hu*) *WE* je 1 *kg*
		Maschinentorf:		
Schwege bei Osnabrück . .	22	2,26	75,74	4145
Vehnemoor bei Oldenburg .	26,5	1,07	72,43	3500
Fintlandsmoor bei Oldenburg	20,25	1,98	77,77	3810
Köhlener Moor (Stade) . . .	32,25	1,43	66,32	3510
		Stichtorf:		
Teufelsmoor (Stade)	23,60	1,02	75,38	3680

Torfverwertung. *Torf als Heizstoff.* Nach Jahrzehnten vollkommener Mißachtung hatte der Torf als Heizstoff schon vor dem Weltkriege wieder mehr Beachtung gefunden, ohne daß die Bestrebungen, ihn allgemeinerer Verwendung zuzuführen, großen Erfolg gehabt hätten. Immerhin waren Fortschritte zu verzeichnen, die in der Anpassung der Feuerungen an die Besonderheiten des Torfes begründet sind. Die Zeit nach dem Weltkriege mit ihrer Brennstoffnot hat die Verwendung des Torfes und die Ausbildung geeigneter Feuerungen weiter gefördert. Bei diesen Konstruktionen ist vor allem Rücksicht genommen auf den anderen Brennstoffen gegenüber geringeren Luftbedarf (engere und kleinere Rostflächen für die Einheit Brennstoff) und auf den geringeren Heizwert (größere Heizfläche für die gleiche Leistung). Für Zimmerheizung haben sich Kachelöfen, vor allem der rostlose „Berliner Grundofen", der vorwiegend mit Braunkohlenbriketts beheizt wird, bewährt, ebenso der „Münchener Lehrofen". Eigentlicher Dauerbrand läßt sich nicht erzielen. Doch reicht eine einmalige Beschickung für 24^h aus. Neuere eiserne Öfen (WINTER & Co., Hannover, WAMSLER, München) eignen sich ebenfalls, sind aber wegen der geringeren Ausnutzung der Abhitze weniger vorteilhaft. Wichtig ist, daß Torf auch in Niederdruckdampf- und Warmwasser-Zentralheizungen verfeuert werden kann (Brikokessel des STREBELWERKS, Mannheim, Gliederkessel von HÖNTSCH & Co., Dresden, Lollar-Mittelkessel des EISENWERKS BUDERUS, Wetzlar). Für Dampfkesselheizung ist die Sodenform ungünstig, Zerkleinerung in faustgroße Stücke von Vorteil. Dann ist auch mechanische Beschickung möglich. Auf alle Fälle, besonders wenn von der Zerkleinerung der Soden abgesehen wird, sind Schrägrostfeuerungen bzw. Halbgasfeuerungen günstig. Beachtlich ist die Verwendung des Torfs beim Ziegelbrand. Der bekannte Oldenburger Klinker ist mit Torf gebrannt. Die umfangreichste Verwendung hat Torf als Heizstoff in elektrischen Überlandzentralen (BARTEL, Torfkraft, Berlin 1913) gefunden. Im Wiesmoor bei Aurich (TEICHMÜLLER, *Elektrochem. Ztschr.* **1912**, 1255) werden jährlich 60000–70000 *t* Torf unter Dampfkesseln verbrannt, die der Krafterzeugung der Überlandzentrale dienen, die ganz Ostfriesland und Oldenburg, von der holländischen Grenze bis in die Gegend von Bremen, mit Strom versorgt. Eine ähnlich große Überlandzentrale für Torfheizung, die ihren Strom den rhein.-westfälischen Elektrizitätswerken liefert, ist in Rühle bei Meppen-Ems entstanden.

Die Torfpulverfeuerung (V. FEILITZEN, Mitt. Ver. Förderung Moorkultur **1912**, 6, 30; WANGEMANN, *Feuerungstechnik* 8, 53 [1920]) hat sich, wegen der Unkosten für Trocknung und Zerkleinerung, nicht halten können.

Die Brikettierung des Torfes bietet in technischer Beziehung keine Schwierigkeiten. Sie entspricht ganz der Braunkohlenbrikettierung (s. Bd. **II**, 580), ist aber mit dieser so lange nicht konkurrenzfähig, als es nicht gelingt, Torf mit etwa 50% Feuchtigkeit zum gleichen Preise herzustellen wie grubenfeuchte Braunkohle. Vom genannten Feuchtigkeitsgehalt ab wäre für beide, die Weiterverarbeitung fast die gleiche. Alle Torfbrikettfabriken sind an zu teurem Torf gescheitert. Nur bei sehr rationellem Gewinnungsbetrieb wird sich die Brikettierung lohnen. Wie bei der Besprechung der Madruck-Verfahren (S. 149) erwähnt, gelingt die Brikettierung im Zusammenhange mit diesem Verfahren dort wirtschaftlich, wo der Preis der Braunkohlenbriketts stark durch Fracht belastet ist (Oberbayern, Oldenburg). Seinem Brennwert nach entspricht das Brikett aus Hochmoortorf ziemlich dem Braunkohlenbrikett. Der Minderwert des Heizwertes der brennbaren Substanz beim Hochmoortorf wird durch den geringeren Aschengehalt ausgeglichen.

Die Gewinnung von Heiz- und Kraftgas schließt sich meistens eng an die Methoden der Vergasung von Braunkohle an. Eine Reihe von Generatoren haben sich in Glashütten und Eisen- und Stahlwerken bewährt (KEPPELER, *Stahl und Eisen* **1926**, Heft 19–22).

Betriebsanalysen von Generatorgas, das im Drehrostgenerator aus Torf gewonnen ist, gibt folgende Zusammenstellung:

	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	Heizwert errechnet
Probe-Nr. 1	6,2	0,0	27,2	n. b.	n. b.	–
„ „ 2	5,2	0,2	26,8	n. b.	n. b.	-
„ „ 3	4,6	0,0	26,8	10,4	5,4	1560
„ „ 4	3,8	0,0	26,4	11,0	4,4	1479
„ „ 5	5,0	0,0	26,0	12,6	4,0	1537
„ „ 6	5,4	0,6	26,0	10,8	4,8	1650
„ 7	5,8	0,2	24,0	14,4	4,6	1440
„ „ 8	4,8	0,0	24,0	12,3	3,6	1491
„ „ 9	5,2	0,2	26,0	12,0	2,6	1339
„ „ 10	4,6	0,4	27,2	10,0	2,8	1341
Mittel 1–10	5,0	0,1	26,4	12,4	4,1	1480
Mittel Kohlengeneratorgas (im gleichen Betrieb)	3,5	0,0	29,0	8,0	1,5	1228

Die Aufgabe der Torfvergasung entspricht im allgemeinen der Vergasung bituminöser Brennstoffe. Sie ist erleichtert durch das Fehlen des Backens und meist auch des Schlackens. Siehe hierüber Bd. **VI**, 796. Der wichtigste Gesichtspunkt ist auch hier die Beseitigung bituminöser Vergasungsprodukte, sofern man nicht, worauf die heutigen Bestrebungen nur selten hinzielen, die Gewinnung des Teers bezweckt.

Die Vergasung von Torf mit Nebenproduktengewinnung ist von FRANK und CARO im engen Anschluß an das „MOND-Gasverfahren" ausgebildet worden (Bd. **VI**, 801). Wie bei MOND ist das Hauptziel die Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoffgehalt des Torfes. CARO (*D. R. P.* 238 829, 255 291; *Chem.-Ztg.* **1911**, 505) legt besonderen Wert auf die Arbeitsart des Vergasers.

Der Initiative CAROs und FRANKs ist es zu verdanken, daß im Schweger Moor eine große Torfvergasungsanlage mit Ammoniakgewinnung errichtet wurde. Die Ergebnisse dieser Anlage haben zunächst nicht befriedigt; doch lag der Grund hierfür weniger im Vergasungsverfahren, das allerdings durch ungleichen Wassergehalt der Torfsoden gestört wurde, als in den hohen Kosten der Torfgewinnung. Neben den Kosten der Torfgewinnung bestand eine weitere Schwierigkeit: die Beschaffung der notwendigen Torfmengen. Das ist eine Frage, die für jede großindustrielle Torfverwertung von grundsätzlicher Bedeutung ist, da die Erzeugung von mehr als 20 000 *t* in einem Sommer eine ausgezeichnete Organisation, viel Erfahrung, eine große Anzahl billiger Arbeitskräfte und günstige Witterungsverhältnisse erfordert. Alle Zentralen streben deshalb die Beschaffung eines Vorrates an, der annähernd einem Jahreskonsum entspricht. Man sieht daraus, daß jede großzügige Torfverwertung mit der wirtschaftlichen Gestaltung der Torfgewinnung steht und fällt. Für das Torfvergasungsverfahren selbst ergibt sich die Lehre, daß die Möglichkeit der Vergasung von stark wasserhaltigem Torf (bis 60%), die angestrebt wurde, nicht von so großer Bedeutung ist, weil schon die Ungleichmäßigkeit der Torfgewinnung zur Schaffung eines Ausgleichvorrats zwingt, der dann gleichzeitig infolge längerer Lagerung zu einem Material von geringerem Wassergehalt führen dürfte.

Die Schweger Anlage ist vor dem Kriege stillgelegt worden. Die Wiederaufnahme des Betriebes ist jetzt ausgeschlossen, weil die Nebenproduktengewinnung, seit das synthetische Ammoniak den Markt beherrscht, unwirtschaftlich ist. Ähnlich ist das Schicksal der italienischen Anlagen (Orentano und Cordigero), bei denen übrigens die ersten Schwierigkeiten ebenfalls auf dem Gebiete der Torfgewinnung lagen.

Weitere Literatur über Torfvergasung s. Bd. **VI**, 803.

Die Torfverkohlung (*Stahl u. Eisen* **1926**, H. 22) steht bezüglich der gewonnenen Produkte zwischen Holzdestillation und Braunkohlenschwelerei. Das Hauptprodukt, die Torfkohle, neuerdings meist Torfkoks genannt, steht in ihren Eigenschaften der Holzkohle sehr nahe; z. B. hat der aus geeignetem Hochmoortorf gewonnene Torfkoks einen sehr geringen Aschengehalt 2,5—3,5 %; er ist sehr arm an Schwefel und praktisch frei von flüchtigem Schwefel und von Phosphor. Auf Grund dieser Eigenschaften ist Torfkoks ein sehr gesuchtes Kohlenmaterial, das der Holzkohle in der Metallurgie und bei Metallbearbeitungen ihren Rang streitig macht. Bei der Bewertung, welche die Kohle für diese Zwecke erfährt (60—70 M. für die *t*), ist die Torfverkohlung wirtschaftlich. Mit Hüttenkoks, dem er an Reinheit weit überlegen ist, kann der Torfkoks nicht in Wettbewerb treten, weil seine Gestehungskosten zu hoch sind und weil er für die Hauptanwendungszwecke desselben nicht ausreichende Festigkeit besitzt.

Die Zusammensetzung und die sonstigen Eigenschaften der Torfkohle sind natürlich stark abhängig von der Temperatur, bei der verkohlt wurde. BÖRNSTEIN (*Journ. f. Gasbel.* **1906**, 627) hat folgende Zusammensetzungen für Torfkohle, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt ist, gefunden:

Zusammensetzung der wasser- und aschefreien Kokssubstanz.

Ursprünglicher Torf	Nach dem Erhitzen bis auf				
	250°	300°	350°	400°	450°
C . . . 58,3	57,8	59,9	70,1	73,4	75,4
H . . 5,5	5,3	5,8	4,2	4,6	4,2
N . . 3,1	2,9	3,1	3,6	3,7	3,5
O . . 32,8	32,2	30,8	21,7	18,00	16,9
S . . . 0,32	0,27	0,37	0,34	0,34	0,23

Die nachstehende Zahlentafel gibt nach Untersuchungen des Verfassers eine Übersicht über die Eigenschaften von Torfkohle aus verschiedenen technischen Betrieben:

	1912 Meiler Triangel	1912 GÜNTHER Oldenburg	1914 Elisabethfehn	1924 Elisabethfehn	1924 Hansea	1925 Hamers I	1925 Hamers II	1925 Hamers III
			a) Im Zustande der Lieferung.					
Wasser . . . . %	5,36	6,09	7,72	5,41	3,18	5,69	4,87	6,59
Asche . . . . %	3,19	2,30	3,36	4,43	4,33	5,66	3,86	2,97
Brennbare Bestandteile . . . %	**91,45**	**91,61**	88,92	90,16	92,49	88,65	91,27	90,44
Heizwert . . . . *W. E.*	—	—	—	6770	7370	7055	7130	6920
Kohlenstoff . . . . %	82 41	77,71	80,65	79,90	86,12	82,81	—	—
Wasserstoff . . . . %	2,32	2,81	1,63	3,26	2,86	1,80	—	—
Sauerstoff und Stickstoff . . . %	6,50	10,88	6,37	6,65	3,30	3,71	—	—
Schwefel (gesamt) . . . . . %	—	—	—	0,32	0,32	0,33	0,26	0,30
„ flüchtig . . . . . %	—	—	—	—	—	—	0,06	0,12
Schwefel in der Asche . . %	0,22	0,19	0,24	—	—	—	0,20	0,18
Phosphor (Asche) . . . . . %	—	0,02	0,03	0,03	—	—	—	—
Flüchtige Bestandteile . . . %	—	—	—	—	7,53	7,83	10,48	7,01
Fester Kohlenstoff . . . . %	—	—	—	—	84,96	80,82	80,79	83,43
Zündpunkt . . . . °C	—	—	—	215	225	—	—	—
			b) Wasserfrei.					
Wasser . . . . %	—	—	—	—	—	—	—	—
Asche . . . . %	3,37	2,45	3,64	4,68	4,47	6,00	4,06	3,18
Brennbare Bestandteile . . . %	96,63	**97,55**	96,36	95,32	95,53	94,00	95,94	96,82
Heizwert . . . . *W. E.*	—	—	—	7155	7610	7520	7525	7450
Kohlenstoff . . . . %	87,08	82,75	87,40	84,47	88,95	87,80	—	—
Wasserstoff . . . . %	2,45	2,99	1,77	3,45	2,95	1,91	—	—
Sauerstoff und Stickstoff . . . %	6,87	11,59	6,90	7,03	3,41	3,94	—	—
Schwefel (gesamt) . . . . . . %	—	—	—	0,34	0,33	0,35	0,28	0,32
„ flüchtig . . . . . . %	—	—	—	—	—	—	0,07	0,12
Schwefel in der Asche . . %	0,23	0,20	0,26	—	—	—	0,21	0,20
Phosphor (Asche) . . . . . %	—	0,02	0,03	0,03	—	—	—	—
Flüchtige Bestandteile . . . . %	—	—	—	—	7,78	8,30	11,02	7,51
Fester Kohlenstoff . . . . . %	—	—	—	—	87,75	85,70	84,92	89,31
Zündpunkt . . . . °C	—	—	—	—	—	—	—	—

Der technisch hergestellte Torfkoks muß, wie schon erwähnt, geringen Aschengehalt haben. Deshalb kommt als Rohmaterial für die Verkokung in erster Linie aschenarmer Sphagnumtorf in Betracht. Für viele Zwecke wird eine gewisse Porosität gern gesehen. Es wird deshalb manchmal unvollkommen zersetzter Torf, bzw. ein Gemisch aus älterem und jüngerem Sphagnumtorf, verkokt, wie es sich beim Abbaggern der anstehenden Torfwand ergibt. ZIEGLER unterscheidet je nach dem Grade der Entgasung „Halbkoks" und „Koks", deren Zusammensetzung sich, wie nebenstehend gezeigt wird, unterscheidet.

	Torfkoks	Torfhalbkoks
C	84,2%	73,5%
H	1,9%	3,6%
N	— %	1,5%
O	6,3%	14,4%
Asche	3,1%	2,5%
Feuchtigkeit	4,5%	4,5%
Heizwert	7040 *W.E.*	6780 *W.E.*

Auch als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von aktiver Kohle (z. B. „Norit", Bd. **VI**, 620) von beachtlicher Bedeutung. Es wird hierfür die Verschwelung von mäßig zersetztem, also jüngerem Moostorf bevorzugt.

Was die Nebenprodukte der Torfverkohlung betrifft, so sind diese denen der Braunkohlenschwelerei ziemlich ähnlich. Um eine allgemeine Übersicht über die Produkte der Torfverkohlung zu geben, seien die Ergebnisse von 6 größeren Verkohlungsversuchen von HÖRING mitgeteilt. Sie sind seinem Buche „Moornutzung und Torfverwertung" entnommen, in dem gerade die theoretische und praktische Seite der Torfverkokung einen breiten Raum einnimmt.

Versuch	Torfart	Wassergehalt %	Temperatur im Mittel	Aus 100 Tl. Torf erhalten					
				Koks	Teer	Wasser	Gas	Ammoniak	Essigsäure
1	Triangel	33	440	30	4,9	38	27,1	0,084	0,532
2	„	33	421	34	4,9	41	20,1	0,077	0,630
3	„	35	325 (?)	34	5,2	37	23,8	0,130	0,591
4	Schwedisch und Triangel gemischt	24	471	33	6,7	33	27,3	0,157	0,676
5	Schwedisch und Triangel gemischt	20	450 (?)	32	7,2	29	31,8	0,203	0,539
6	Schwedisch und Triangel gemischt	19	450 (?)	33	7,2	29	30,8	0,206	0,536

In der Praxis wird, wie bei der Braunkohlenschwelerei, auf die Gewinnung von Ammoniak, Holzgeist und Essigsäure verzichtet. Der für die Herstellung eines aschenarmen Koks notwendige Sphagnumtorf hat nur geringen Stickstoffgehalt (durchschnittlich 1%), von dem wieder nur ein sehr kleiner Teil als Ammoniak erhalten wird. Andererseits werden so große Mengen Schwelwasser (30—50 *l* auf 100 *kg* Torf) erhalten, daß in ihm nur rund 0,1% Ammoniak enthalten ist, dessen Gewinnung z. Z. kaum wirtschaftlich zu ermöglichen ist. Ähnlich verhält es sich mit der Gewinnung von Holzgeist und Essigsäure, von denen ungefähr $^1/_4$ bzw. $^1/_2$% des angewendeten Torfes erhalten werden. Dagegen findet die Verarbeitung des Teers statt, allerdings bis jetzt nur in geringem Maße. Über die geringe Bedeutung der Nebenprodukte im Vergleich mit der Holzverkohlung vgl. KEPPELER, Mitt. Ver. Fördrg. d. Moork. **44**, 182 [1926].

Die Angaben über Teerausbeuten schwanken sehr, im allgemeinen zwischen 3 und 8% vom verkohlten Torf. Die Teerausbeute ist abhängig von der Art des Torfes und von der Verkohlungseinrichtung. In der noch zu erwähnenden WIELANDschen Anlage in Elisabethfehn (Oldenburg) werden nur etwa 3% Teer gewonnen, der meist als solcher Absatz findet und nur selten einer Destillation unterworfen wird, u. zw. werden in einer Destillation gewonnen aus 100 Tl. Teer rund 60 Öle (Gasöl), 10 Paraffin und 20 Pech (vgl. Bd. **VIII**, 305). Die Öle sind sehr phenolreich. Das Paraffin ist weich. Die ganze Erzeugung ist zu gering, als daß eine ins einzelne gehende Gewinnung der Nebenprodukte hätte ausgebildet werden können

(Ergänzendes s. KEPPELER, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, I, 327 [1921]; sowie STADNIKOFF und TITOFF, *Brennstoff-Chem.* **9**, 325 [1928]; STADNIKOFF und SABAWIN, ebenda **10**, 1 [1929]).

Die technische Durchführung geschieht neben der früher geübten Meilerverkohlung in stehenden Retorten von beträchtlicher Höhe. Die Anlagen nach ZIEGLER, über die viel geschrieben wurde (in Oldenburg, in Beuerberg, Oberbayern und Redkino-Rußland), sind sämtlich als unwirtschaftlich eingegangen, ebenso wie frühere Vorgänger auf diesem Gebiete. Dagegen war die 1907 gegründete und nach dem Verfahren von WIELAND arbeitende Anlage in Elisabethfehn (TORFKOKS G. M. B. H.), Oldenburg (s. auch HEINZE, Chem. Fabrik **1929**, 354, mit Beschreibung des WIELAND-Ofens und anderer Öfen), dauernd in Betrieb und scheint sich, nachdem die Gewinnung des Torfs durch Einführung des mechanischen Betriebs verbilligt wurde, günstig zu entwickeln. Außer dieser Anlage sind noch Fabriken entstanden, die mit Innenerhitzung durch heiße Spülgase arbeiten. Torfschwelereien dieser Art baut z. B. die Firma Dr. HAMERS & Co., Papenburg.

Mechanische und chemische Verarbeitung von Torf. 1. Stark vertorfter Torf findet außer für Heiz-, Vergasungs- und Entgasungszwecke selten Verwendung. Wo dies der Fall ist, geschieht es im Hinblick auf seinen Gehalt an Humussäuren und anderen Humusstoffen. Er kann zur Herstellung der Humussäuren dienen und in Form dieser oder der alkalischen Lösungen den entsprechenden Verwendungen zugeführt werden; Reinigung der Diffusionswässer der Zuckerfabriken u. ä. (HOYERMANN, WELLENSIEK, *D. R. P.* 226 430, 236 535), Verflüssigung von Tonen (KEPPELER-SPANGENBERG, *D. R. P.* 201 987), Emulgierung von Desinfektionsmitteln besonders für landwirtschaftliche Zwecke (POPP, D. Landwirtsch. Presse **47**, 617 [1920]), Emulgierung von Asphalt und anderen Bitumen für Straßenbauzwecke (PLAUSON, *D. R. P.* 390 434). In diesem Zusammenhang darf auch die Arbeit R. LIESKE, Neuere Untersuchungen über die Wirkung von Kohlen als Düngemittel (*Ztschr. angew. Chem.* **45**, 121 [1932]) nicht übersehen werden. In gewissem Sinne gehört hierher auch die Ausnutzung der Torfkolloide bei der Anwendung im Kohlebreiverfahren zur Abwässerreinigung (s. Bd. **I**, 65), ebenso Versuche, mit Torf zu gerben (Bd. **V**, 691). Auch als Farbe findet Torfhumus Verwendung sowie zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen (*D. R. P.* 520 646).

Die Verwendung des Torfes für Moorbäder (Bd. **II**, 55) sowie als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung aus Perborat ebenfalls für Badezwecke ist schon von anderer Seite besprochen (Bd. **II**, 566); vgl. ferner BENADE, Zeitschr. f. Kurortforsch. **1931**, 114.

2. Wenig vertorfte Torfarten. Hier kommt fast ausschließlich der jüngere Sphagnumtorf in Frage. In vielen Fällen sind die jüngsten Schichten dieses Torfs ungemein wenig vertorft. 65—85% der die rezenten Pflanzen zusammensetzenden Stoffe sind in ihnen noch erhalten, auch die wesentlichen Teile der Struktur, infolgedessen auch viele Eigenschaften des Sphagnummooses, vor allem die große Wasseraufsaugefähigkeit.

Sphagnummoos selbst reagiert sauer und zeigt in wässeriger Aufschlämmung eine gewisse Wasserstoffionenkonzentration. BAUMANN und GULLY (Mitt. d. bayer. Moorkulturanstalt **4**, 31 [1910]) glaubten, dies durch Adsorptionserscheinungen deuten zu können, und erklärten die Humussäuren des Torfs für identisch mit dem in der Sphagnumzelle adsorbierenden Stoff. Diese Annahmen sind aber nicht zutreffend (TACKE, DENSCH und ARND, *Landwirtschl. Jahrbch.* **45**, 195 [1913]; EHRENBERG und BAHR, Ztschr. f. Landw. **61**, 427 [1913]; ODÉN Intern. Mitt. f. Bodenkunde **6**, 81 [1916]; **10**, 391 [1920]). Auf dieser sauren Reaktion beruht vermutlich die desinfizierende Wirkung des Sphagnummooses, die durch starke Adsorption und Wasseraufsaugefähigkeit unterstützt wird. Davon wird praktisch Gebrauch gemacht in der Herstellung von Verbandstoffen, Damenbinden, kleinen Kissen aus Verbandmull, die mit trockenem Sphagnum gefüllt sind.

Sphagnum gibt mit Phloroglucin-Salzsäure keine Ligninreaktion. CZAPEK erklärt dies durch die Annahme eines phenolartigen Körpers „Sphagnol", der das „Hadromal" der mit Ligninreaktion begabten Pflanzen ersetze. Die Existenz des „Sphagnols" erscheint aber ebenso fraglich wie die des „Hadromals" (GRAFE, *Monatsh. Chem.* **25**, 987 [1904]).

Sphagnum, besonders Sphagnum medium, Sphagnum cymbifolium, spielt auch eine große Rolle in der Orchideenzucht als Feuchtigkeitsträger für Knollen und Wurzeln. Die wichtigste Eigenschaft des Sphagnums ist die eigenartige, mit vielen mikroskopisch kleinen Hohlräumen durchsetzte Struktur, auf die schon oben hingewiesen wurde (s. S. 146). Gerade diese ist zum großen Teil im „jüngeren Sphagnumtorf" erhalten. Die meisten Anwendungen dieser Torfart beruhen hierauf.

a) Mechanische Verarbeitung. Torfstreu, Torfmull und -mehl. Die durch „Stechen" gewonnenen, die natürliche Lagerung aufweisenden Torfsoden werden getrocknet, im Reißwolf zerrissen und nach verschiedener Korngröße durch Sieben sortiert. Die gröbsten Anteile (durchschnittlich 2 *cm* Durchmesser) werden als Torfstreu, das Feinere als Torfmull, das Feinste als Torfmehl bezeichnet. Eine genaue Festlegung der Begriffe besteht nicht. Das zermahlene und gesiebte Gut wird in Ballen gepreßt und so in den Handel gebracht. Torfstreu ist ein hervorragendes Stallstreumittel, in vieler Beziehung dem Stroh überlegen. Infolge der hohen Wasseraufsaugefähigkeit ist Torfstreu viel ergiebiger. Gute Torfstreu sollte das 11fache des eigenen Gewichts an Wasser aufnehmen. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Wassergehalt bei guter Streu unter 30% liegen sollte. Gute trockene Ware aus wenig zersetztem Moostorf kann ein noch viel höheres Aufsaugevermögen zeigen, das 16-, ja 18fache. Die Sorten des Handels geben aber selten so hohe Werte, weil es im laufenden Betrieb schwer ist, beim Trocknen auch nur 30% Wassergehalt regelmäßig zu erreichen. Von agrikulturchemischer Seite wird angestrebt, daß Torfstreu auf Grund des Trockensubstanzgehalts und der Aufsaugefähigkeit bewertet wird. Dieses Bewertungsverfahren hat sich aber nicht durchsetzen können. Das im Laboratorium nach der üblichen Methode bestimmte Aufsaugevermögen kann im Stall nicht ausgenutzt werden (Mitt. Ver. z. Förderg. d. Moorkultur **46**, 104, 128, 142 [1928]; **47**, 12, 80 [1929]). Der Handel benutzt das Ladevolum (Anzahl der m^3 gepreßter Ware je 10000 *kg* Ladegewicht) zur Beurteilung der Ware. Erste Qualität gibt mehr als 45 $m^3/10\,t$ gepreßter Ware. Neben der hohen Wasseraufsaugefähigkeit ist die Ammoniakbindung und die Konservierung der Stickstoffverbindungen der Jauche wichtig (MINSSEN, Mitt. d. Ver. z. Förderg. d. Moorkultur **37**, 63, 197, 217 [1919]; LEMMERMANN und WIESSMANN, *Landwirtschl. Jahrbch.* **52**, 297 [1919]; *M. D. L. G.* **22**, 841 [1917]). Infolgedessen ist der Torfstreudünger wirksamer als Strohdünger. Für die Verwendung als Stallstreu ist die Wärmeleitfähigkeit, die mit dem Wassergehalt stark ansteigt, wichtig. Torfstreu mit 45% genügt und entspricht im Wärmeleitvermögen etwa trockenem Fichtenholz (KEPPELER, Mitt. Ver. z. Förderg. d. Moorkultur **49**, 163 [1930]).

In gleicher Weise ist die Verwertung des Torfs für die Beseitigung und Nutzbarmachung der menschlichen Auswurfstoffe von Bedeutung; jedoch wird hierfür das feiner zerkleinerte Material, der Torfmull, verwendet. Über die Eigenschaften von Torfmull des Handels vgl. KEPPELER und HOFFMANN in TACKES Jahrbuch der Moorkunde **14**, 12 [1925/26]. Das Torfstuhlverfahren ist in vielen kleineren und mittleren Städten eingeführt und für deren gesundheitliche Zustände von großer Bedeutung (Einführung des Torfstuhlverfahrens in kleineren und mittleren Städten, **1902**, Heft 74 der Arb. d. d. Landwirtschaftgesellschaft). Beim heutigen Düngermangel darf auch die volkswirtschaftliche Bedeutung des Verfahrens nicht unterschätzt werden. Dagegen bietet die in gewissem Maße vorhandene Desinfektionswirkung keine volle Gewähr gegen Ansteckungsgefahr (VOGEL, Keimtötende Wirkung des Torfmulls. Arb. d. d. Landwirtschaftgesellschaft **1** [1894]).

Eine ganz ausgiebige Verwendung findet Torfmull als Bodenverbesserungsmittel in der Gärtnerei, im Gemüsebau und Weinbau u. s. f. Es kommen dabei mehrere Wirkungen zur Geltung: Hohe Wasserhaltekraft, Auflockerung des Bodens, geringer Widerstand gegen Durchwurzelung, Anreicherung an Humus u. s. f. Torfmull wird auch verwendet zur Herstellung eines Düngers aus Schlempe der Melassevergärung. Die große Aufsaugefähigkeit des Torfmulls gestattet es, die Schlempe in Pulverform zu bringen. Jedoch ist die Schlempe infolge des Betaingehaltes hygroskopisch und deshalb das Gemisch nicht dauernd streufähig. Mit Hilfe geeigneter Organismen kann in dem Torfmullschlempegemisch das Betain ohne nennenswerten Stickstoffverlust wesentlich zu Ammoniak vergoren werden. So entsteht der Dünger „Guanol", dessen Wirkung von manchen Landwirten gerühmt wird (GEHRING,

FÜHLINGs landw. Ztg. 68, 259 [1919]). Die große Aufsaugefähigkeit des Torfmulls wird weiter ausgenutzt bei der Herstellung von Torfmelassefutter (70–80% Melasse). Die Verwertung des Torfanteils durch den tierischen Organismus findet dabei in nur geringem Maße statt. Es ist aber ein Mittel, in Zeiten der Not die in der Melasse befindlichen Nährstoffe der Fleisch- und Milcherzeugung nutzbar zu machen (KELLNER, Landw. Versuchsst. 55, 387 [1901]; PFEIFER, Mitt. d. landw. Instituts Breslau **II**, 4, 683 [1904]; **III**, 4, 355 [1905]).

Torfmull und Torfmehl werden auch zur Verpackung und Frischhaltung von verderblichen Gegenständen, vor allem von Früchten, verwendet. Nicht ausgereifte Früchte reifen nach (Tomaten!). Reife erhalten sich voller und gesunder. Die Wirkung beruht auf einer Abhaltung der Luftzirkulation, Beschränkung der Atmung und damit der Verdunstung von Wasser aus den Früchten. Schimmelpilze und Fäulniserreger kommen seltener auf (SCHMIDT, Z. angew. Botanik **1921**). Überhaupt können die besprochenen Mittel in jeder Beziehung als Füllmittel dienen. Hierher gehört auch die Verwendung von Torfmull und Torfmehl als Grundlage für plastische Massen (Bd. **VIII**, 477). Torfmull besitzt auch große Isolationsfähigkeit (Eiskeller, Brutkammern, Kühl- und Wärmeräume) (s. auch Bd. **VI**, 273). Die Isolationsfähigkeit des Torfmehls ist so groß, daß darin eingebettete Kolben sich wie DEWARsche Gefäße verhalten.

Wärmedurchlässigkeit von Torfmehl im Vergleich mit verschiedenen anderen Stoffen (nach KNOBLAUCH, RAISCH und RECHER, *Gesundheitsing.* **43**, 607 [1920]).

Stoffe	Raumgewicht kg/m^3	Wärmedurchlässigkeitszahl $\lambda = \frac{Kcal.}{m \cdot st \cdot {}^0C}$	Feuchtigkeit
Torfmull	190	0,041	künstlich getrocknet
		0,060	normal feucht
Torfplatten	192	0,048	
•	371	0,062	
Korkschrot, gewöhnlich . .	85	0,038	
Hochofenschaumschlacke .	360	0,095	
Rheinischer Bimskies . . .	301	0,075	
Asbestplatte	540	0,130	

Beachtlich ist auch die Verwendung von besonders fein gemahlenem Torfmehl als Träger für flüssige Luft für die Herstellung von Sprengmitteln (Bd. **IV**, 790).

Die im jüngeren Moostorf gut erhaltenen Scheiden des Wollgrases (Eriophorum), s. S. 137, deren Menge aber oft überschätzt wird, hat zur Papier- und Pappeherstellung sowie als Gespinstfaser Verwendung gefunden (Bd. **VI**, 104).

b) Chemische Verarbeitung. Spritgewinnung. Das Sphagnum enthält einen erheblichen Anteil an Polysacchariden. Eigentliche Cellulose ist nur wenig vorhanden, mehr Hemicellulosen und Pentosane. Bei der Vertorfung bleiben im „jüngeren Moostorf" diese Verbindungsgruppen weitgehend erhalten, und man bekommt beim Aufschluß mit starker Schwefelsäure, Verdünnung und Verkochung eine Reduktion von FEHLINGscher Lösung, die, als Dextrose gerechnet, 45–55% der angewandten Torftrockensubstanz entspräche. Davon kommen 11–14% auf Pentosane. Auch der Rest ist nicht vollkommen vergärbar, sondern nur zu etwa $^2/_3$. Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert lange nicht diese Ausbeute, obwohl die Verzuckerung des Torfs infolge des hohen Gehalts an Hemicellulosen recht prompt verläuft. v. FEILITZEN (Diss. Göttingen 1897) erhielt aus Torf verschiedenen Vertorfungsgrades auf 100 Tl. wasser- und aschefreier Substanz mit der 10fachen Menge 1%iger Schwefelsäure:

20–100 *cm* tief	Speckener Moor I	6,79 *Gew.-%* Alkohol
100–200 „ „	„ „ II	5,46 „ „
200–300 „ „	„ „ III	1,48 „ „

Es ist mehrfach versucht worden, die Erscheinung in die Praxis umzusetzen (*D. R. P.* 66158, 79932, 204 058, 396 380; s. auch Bd. **I**, 714). Die Überführung in die Praxis findet aber erhebliche Schwierigkeiten, vor allem in der Steuer- bzw. Monopolgesetzgebung. Neuerdings sind diese Versuche, die Kohlenhydrate im jüngeren Moostorf zu verzuckern und die Zuckerlösungen zu vergären, von der *I. G.* mit dem Ziel der Futterhefegewinnung wieder aufgenommen worden. Der Torfaufschluß wird zum Zwecke der Wärmeersparnis in einer Gegenstromapparatur ausgeführt. Die wichtige, mit der künstlichen Entwässerung von Rohtorf (s. o. S. 145 ff.) etwa gleichlaufende Aufgabe der Entwässerung der Rückstände der Verzuckerung wird in einem doppelt wirkenden Trommelfilter, bei dem Druck-, Saug- und Keilwirkung zur Anwendung kommt (*D. R. P.* 527 517, 533 246), gelöst. Dabei soll ein Preßgut von 50—60% Wasser erhalten werden, das zur Herstellung von Torfbriketts geeignet ist. Bei starker Durchlüftung der geklärten Zuckerlösung erhält man raschen Wuchs von hellfarbiger Hefe ohne störenden Beigeschmack. Der niedrige Preis der Futtermittel und die Reichhaltigkeit anderer Zuckerquellen bietet z. Z. keinen Anreiz, Hefe über Torfzucker herzustellen. Weitere deutsche Patente, die den *E. P.* 291 146, 292 202, 318 649, 330 275 und 332 235 entsprechen, sind noch nicht erteilt.

Auch ist versucht worden, durch chemische Veränderung den „jüngeren Moostorf" unmittelbar in ein Futtermittel umzuwandeln (STUTZER, Landw. Versuchsst. 87, 215 [1915]). Ferner ist wichtig, daß die Membranstoffe des jüngeren Moostorfs als Kraftquelle für stickstoffsammelnde Bodenbakterien (Azotobakter) dienen können, wenn geeignete Cellulosebakterien im Verein mit ihnen leben (SCHMIDT, Ztrlbl. Bakter. II, **52**, 281 [1920]).

Die Bestrebungen, anorganische Düngemittel durch humusgebende Stoffe zu ergänzen, die auch in der obenerwähnten gesteigerten Verwendung von Torfmehl als Bodenverbesserungsmittel zum Ausdruck kommen, führten zum Gedanken, Düngerammoniak mit organischen Bindemitteln zu erzeugen. Es soll zu diesem Zwecke z. B. Torf in Gegenwart von NH_3 der Oxydation durch Luft ausgesetzt und so ein Dünger erzeugt werden, der der Pflanze gleichzeitig Stickstoff und CO_2 liefert (BAYR. STICKSTOFFWERKE A. G., Berlin, *D. R. P.* 507 320; N. CARO und A. FRANK, *D. R. P.* 527 313).

Literatur: BARTEL, Torfkraft. Berlin 1913. — Derselbe, Torfwerke. Berlin 1923. — VON BÜLOW, Moorkunde. Berlin 1925. — Derselbe, Handbuch der Moorkunde. Bd. I, Berlin 1929. — DAVIS, Uses of peat. Bull. 16, Bur. of Mines. Washington 1911. — VON FEILITZEN, HAGLUND und BAUMANN, Om Bränntorv och Bränntorvberedning. Stockholm 1918. — FUCHS, Die Chemie der Kohle. Berlin 1931. — A. HAUSDING, Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwertung. 5. Aufl., Berlin 1921. — HÖRING, Moornutzung und Torfverwertung. Berlin 1915. — KEPPELER, Moornutzung und Torfverwertung. Halle 1922; Arbeiten des Laboratoriums für technische Moorverwertung. Braunschweig. — Derselbe, Die Brennstoffe und ihre Verbrennung. München 1922. — KOLLER, Die Torfindustrie. Wien 1898. — LARBALÉTRIER, La Tourbe et les Tourbieres. Paris 1901. — LARSON und WALGREN, Om Bräntorfindustrien i Europa (Ber. a. d. schwed. Regierung). Stockholm 1902 (bei J. Markus), 368 S. mit 225 Abb. — NYSTRÖM, Uses of peat and lignite. — PHILIPPI, Torfkraftwerke und Nebenproduktenanlagen. Berlin 1919. — H. PUCHNER, Der Torf. Leipzig 1920. — F. RAHM. Torfstreu und Torfmull. Berlin 1922. — A. SAUER, E. CANZ, P. SCHICKLER, Die Ausnutzung der Torfmoore. Stuttgart 1920. — SCHREIBER, Neues über Moorkultur und Torfverwertung. Staab 1900 und 1903. — H. SCHREIBER, Moorkunde. Berlin 1927. — G. STADNIKOFF, Neuere Torfchemie. Dresden-Leipzig 1930. — TACKE, Naturwissenschaftliche Grundlagen der Moorkultur. Berlin 1929. — Derselbe und KEPPELER, Die niedersächsischen Moore und ihre Nutzung. Hannover 1930. — JOH. STEINERT, Torfveredlung, Verarbeitung und Veredlung des Brenntorfes. Halle 1926. — WOLFF, Über den augenblicklichen Stand der industriellen Verwertung von Torf als Brennstoff. Festschrift des Moorvereins. Berlin 1908. — ZAILER, Torfstreu und Torfstreuwerke. Hannover 1915.

Zeitschriften: Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur. Berlin. — Torfindustriezeitung. Königsberg. — Torfwirtschaft. München. — TACKE und BRÜNE, Jahrbuch der Moorkunde, Hannover.

G. Keppeler.

Tornesit (HEROLD A. G., Hamburg) ist ein stabiler chlorierter Kautschuk (*D. R. P.* 535 054). Weißes Pulver vom *spez. Gew.* 1,5, das bei 150° noch beständig und unverbrennlich ist. Es löst sich in Benzol und Homologen, Estern, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Tetralin, Aceton, Leinöl u. s. w.; unlöslich in Wasser, Alkoholen, Glycerin, Mineralölen und Fetten. Es leitet nicht den elektrischen Strom, wird aber

durch starkes Reiben in hohem Grade elektrisch. Tornesit ist bei Temperaturen unter seinem Zersetzungspunkt gegen Säuren und Alkalien jeder Art und Konzentration, gegen Wasser und wässerige Salzlösungen, gegen Gase und Dämpfe, soweit sie nicht aus seinen Lösungsmitteln bestehen, durchaus beständig. Er eignet sich als filmbildende Grundlage für flüchtige Anstrichmittel und dient zur Herstellung von Rostschutzmitteln und Schutzanstrichen auf Metall, Mauerwerk und Holz gegen die Einwirkung von Säuren, Alkalien oder ihren Dämpfen.

Für die Herstellung von Anstrichmitteln genügt eine 30%ige Lösung von Tornesit in einem der obengenannten Lösungsmittel, um durch deren Verstreichung und kurzes Trocknen einen glänzenden, durchsichtigen und harten Überzug zu erzeugen. Für viele Zwecke ist aber ein Zusatz von Weichmachungsmitteln erforderlich. Ein säurefester Lack besteht z. B. aus 20% Tornesit, 2% Palatinol, 6% Kunstharzlack, 72% Toluol. Eine Grundierfarbe besteht aus 22% Tornesit, 41% Lösungsbenzol und 37% Mennige, die dazugehörige Deckfarbe aus 33% Tornesit, 6% Standöl, 3% Kunstharzlack, 10% Metallocker und 43% Xylol. *F. Rosendahl.*

Tracumin (ATHENSTÄDT und REDECKER, Hemelingen bei Bremen), Kupfersalz der Trichlorbutylmalonestersäure. Blaugrünes, geschmackloses Pulver, löslich in Wasser und Ölen. Anwendung als leichtes Ätzmittel für die Bindehaut, bei Trachom. 5–10%ige Salbe. *Dohrn.*

Trane s. Fette und Öle, Bd. V, 425.

Transannon (GEHE & Co., Dresden) besteht aus Calcium- und Magnesiumsalzen, Salbeiöl und einem vegetabilischen Laxans. Anwendung bei klimakterischen Beschwerden. Luteo-Transannon und Ovo-Transannon. Mit Aluminium überzogene Bohnen.

Transargan (Dr. G. HENNING, Berlin-Tempelhof), komplexes Natrium-silberthiosulfat, $2\,Na_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$. Herstellung nach *D. R. P.* 462 782. Weiße, leicht in Wasser lösliche Verbindung mit 32% Silber, fällt nicht Eiweiß. Anwendung bei Gonorrhöe, Blasenerkrankungen. Tabletten zu 0,25 *g*. *Dohrn.*

Transparit s. Bd. III, 157.

Transpulmin (CHEMISCH-PHARMAZEUTISCHE A. G., Bad Homburg), sterile Lösung (1 cm^3) mit je 0,03 Chininbase und 0,025 Campher in ätherischem Öl, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit. Zu Injektionen bei infektiösen Bronchialerkrankungen, Pneumonie. *Dohrn.*

Traubenzucker s. Stärkezucker, Bd. IX, 6.

Traumaticin ist eine 10%ige Lösung von Guttapercha in Chloroform.

Treupelsche Tabletten (CHEMISCH-PHARMAZEUTISCHE A. G., Bad Homburg) enthalten je 0,5 *g* Phenacetin, 0,25 *g* Aspirin, 0,02 *g* Kodeinphosphat und Homburger Salz, als Antineuralgicum und Hypnoticum. *Dohrn.*

Tri s. Bd. I, 160.

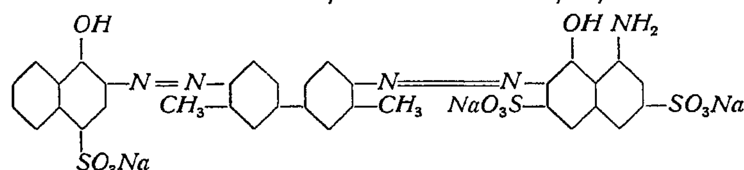
Triäthanolamin (Triäthylol-amin, β,β′,β″-Trioxy-triäthylamin), $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$, ist ein zähflüssiges Öl von weingelber Farbe, das sich in Berührung mit Luft allmählich dunkler färbt. Kp_{150} 277–279°; D_{20} 1,1242. Starke einwertige Base, die H_2O und CO_2 aus der Luft anzieht, mit Alkohol und Wasser mischbar, schwer löslich in Äther und Benzol ist. Chlorhydrat schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; *Schmelzp.* 177°. Pikrat, Nadeln, *Schmelzp.* 126–127°. Zur Herstellung fügt man 1 *Mol.* Äthylenoxyd (Bd. I, 756; V, 829) zu überschüssigem *konz.* Ammoniak ($1^1/_4$ *Mol.*) unter Kühlung, wobei ein Gemisch von 1 Tl. Mono-, 3 Tl. Di- und 3 Tl. Triäthanolamin entsteht. Bei der Destillation im Vakuum (150 *mm*) geht erst das Monoderivat über, zwischen 200–240° Diäthanolamin und bei 250–280° Triäthanolamin (L. KNORR, *B.* **30**, 910). Nach den Angaben der *I. G.* (*E. P.* 306 563; *F. P.* 650 574 [1928]) erfolgt die Reaktion zweckmäßig in Türmen, in welchen das Ammoniakwasser umgepumpt und bei 25–30° allmählich das Äthylenoxyd eingeführt wird. Hierbei soll eine 70%ige wässerige Lösung von Triäthanolamin in einer Ausbeute von 90 bis

95% d. Th. erhalten werden. Das von der CARBIDE AND CARBON CHEMICAL CORP. (*Chemische Ind.* **1928**, 1186) hergestellte Produkt enthält 70–75% Tri-, 20–25% Di- und 0,5% Monoäthanolamin.

Verwendung. Triäthanolamin bildet mit Fettsäuren, wie Öl- und Stearinsäure, Seifen (s. Bd. **IX**, 393), die sich nicht nur in Wasser, sondern auch in Petroleum und Ölen leicht lösen und als Emulgierungsmittel für Mischungen von Mineralölen, Riechstoffen und Wasser, zur Herstellung von Rasierseifen und Gesichtscremen (Bd. **VI**, 776; GENIN, Parfumerie mod. **23**, 351; Dtsche Parf. **1929**, 554; **1932**, 86; *Seifensieder-Ztg.* **1929**, 36, 347; *Chemische Ind.* **1930**, 1275) sowie als Zusatz zum Kreosotöl zur Holzimprägnierung Verwendung finden. Beim Erhitzen mit Fettsäuren auf 150–180° bildet Triäthanolamin unter Wasserabspaltung die Fettsäureester, die selbst in sauren Medien sehr stabil sind und in der Leder- und Textilindustrie benutzt werden. Triäthanolamin dient auch zum Aufschließen von Casein und bildet gute Lederleime, die ausgezeichnet in die Faser eindringen. Das technische Produkt, insbesondere auch eine 50%ige wässerige Lösung von Diäthanolamin, löst sehr leicht CO_2, H_2S, SO_2 und gibt diese Verbindungen beim Kochen wieder ab. Diese Eigenschaft wird benutzt bei der Gewinnung von Helium aus Naturgas (*Chem.-Ztg.* **1932**, 87) und zur Darstellung von reinem CO_2 aus Verbrennungsgasen (*Ztschr. angew. Chem.* **1931**, 902). Verdünnte warme, wässerige Lösungen von Triäthanolamin können zur Reinigung von ölhaltigen Putzlappen Verwendung finden. *F. Ullmann.*

Triazolfarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Baumwollfarbstoffe.

Triazol-braun BB; -dunkelblau B, R; reinblau R, 1890 von BAMMANN und ULRICH erfundener Disazofarbstoff aus Tolidin, gekuppelt mit 1,4-Naphtholsulfosäure und Aminonaphtholdisulfosäure H (alkalisch) nach *D. R. P.* 74593. Das rötlichblaue bis schwarze Pulver eignet sich auch zum Färben von Halbwolle und Halbseide; -violett BN, 1900. *Ristenpart.*



Tricalcol (Dr. LAVES, Hanover), kolloidales Kalk-Eiweiß-Phosphat, nach *D. R. P.* 253 839 und 272 517. Enthält etwa 20% neutrales Tricalciumphosphat in kolloidaler Form und 80% Casein. Anwendung bei Rachitis. *Dohrn.*

Trichloräthylen s. Acetylenchloride, Bd. **I**, 159.

Triferrin (*Knoll*), Eisenverbindung der Paranucleinsäure, mit 16% *Fe*. Darstellung nach *D. R. P.* 114 273. Orangefarbenes Pulver ohne Geschmack. Mit Arsen als Arsentriferrin.

Trigemin (*I. G.*). Dimethylaminoantipyrin-butylchloralhydrat nach *D. R. P.* 150 799 durch Einwirkung molekularer Mengen der Komponenten. Weiße Krystallmasse, Geruch nach Butylchloralhydrat, löslich in Wasser, *Schmelzp.* 83–85°. Anwendung als Analgeticum und Sedativum, Tabletten zu 0,25 *g*.

Trilysin (PROMONTA A. G., Hamburg) ist eine alkoholische Lösung von Cholesterin, gegen Haarausfall. *Dohrn.*

Trinitrophenol s. Phenol, Bd. **VIII**, 341.

Trinitrotoluol s. Explosivstoffe, Bd. **IV**, 770, und Toluol, Bd. **IX**, 389.

Trinkbranntwein ist die Bezeichnung für alkoholreiche, aus vergorenen Flüssigkeiten durch Destillation oder aus reinem Äthylalkohol (Feinsprit s. Bd. **I**, 725) gewonnene Getränke. Liköre sind gezuckerte und gewürzte Trinkbranntweine.

Trinkbranntweine. Die Darstellung der Trinkbranntweine richtet sich im allgemeinen nach den Rohprodukten, die den verschiedenen Ländern hauptsächlich zur Verfügung stehen. Sie enthalten im Gegensatz zu den Likören gar keinen Zucker oder nur in geringer Menge.

Wodka ist der russische National- und Monopolbranntwein, ein sehr reiner Sprit von 40,0 *Vol.*-% Alkohol und ganz schwach alkalischer Reaktion. Er wird hergestellt durch Filtration von 40%igem Alkohol über Holzkohle; hierbei werden Spuren von Pottasche ausgelöst und Spuren von Aldehyd gebildet.

Whisky. Das Nationalgetränk des Engländers und Amerikaners ist der Whisky. Dieser Branntwein war viel früher in Irland als in Schottland und England bekannt.

Die Herstellung des Whiskys ist ähnlich der des Kornbranntweins, allerdings mit dem Unterschiede, daß das Malz mit Torfwasser behandelt und über Torf-, Anthrazit- oder Koksfeuerung gedarrt werden soll, worauf auch der eigenartige rauchige Geruch und Geschmack nach Kreosot zurückzuführen ist. Für die Lagerung sollen Rum- und Weinfässer beliebt sein, weil der Whisky Wohlgeschmack und Farbe daraus annimmt. Whisky wird etwa 50 *Vol.*-% unverdünnt oder mit Sodawasser verdünnt getrunken.

Nach der englischen Whiskybrennerei hatte sich die nordamerikanische einen guten Ruf erworben. Durch die Verbotsgesetzgebung ist die Whiskybrennerei in Nordamerika vernichtet worden, während sie in Canada nach demselben Verfahren in hoher Blüte steht. Die Eigentümlichkeit der amerikanischen Whiskyfabrikation liegt weniger in der Art der Rohstoffe — es gibt Brennereien, die bis zu 85% Mais neben 15% Gerstenmalz, und solche, die 85% Roggen neben 15% Roggen- oder Gerstenmalz und Zuckerrohrmelassesprit verarbeiten — als in der Lagerung des Destillationserzeugnisses. Der auf etwa 50 *Vol.*-% verschnittene Rohwhisky wird auf etwa 180 *l* fassende eichene Fässer mit 1 Zoll starken Dauben abgefüllt, deren Innenseite vor dem Einfügen der Böden durch hellbrennendes Holzfeuer so stark verkohlt ist, daß die Kohlenschicht 2—3 *mm* dick ist. Die Fässer werden dann auf Lattenrosten freiliegend in unter Steuerverschluß stehenden großen Lagerhäusern so aufgestapelt, daß jedes einzelne Faß von allen Seiten der Luft zugänglich ist. Die Lagerhäuser haben also keine mit festen Fußböden versehene Stockwerke, sondern enthalten eine Reihe von hochragenden, freistehenden Holzgerüsten, die durch Zwischengänge getrennt sind. Zur Reifung bleibt der Rohwhisky, je nach der zu erzielenden Qualität, einige Monate bis zu 7 oder 8 Jahren ruhig liegen, so daß selbst kleinere Brennereien ungeheuer große Lagerräume nötig haben. In den Lagerhäusern wird (in den Wintermonaten mit Dampfheizung) eine Temperatur von durchschnittlich 25—27° gehalten. Bei der langen warmen Lagerung in trockener Luft nimmt sowohl das *Vol.* des Branntweins als auch die Menge des Alkohols beträchtlich ab; aber das Merkwürdige ist, daß nicht, wie man zunächst vermuten könnte, der Alkohol stärker als das Wasser verdunstet; vielmehr ist unter den üblichen Lagerungsbedingungen das Umgekehrte der Fall, so daß infolge der stärkeren Verdunstung des Wassers der gelagerte Whisky im Laufe der Zeit alkoholreicher wird, als er bei der Einlagerung war. Bei Lagerung in feuchter Luft, die allerdings kaum angewendet wird, liegen die Verhältnisse jedoch anders: die Alkoholstärke bleibt entweder unverändert oder nimmt infolge geringerer Verdunstung des Wassers ab.

Bei der Einlagerung von 200 *l* Branntwein von 50 *Vol.*-% waren nach 8 Jahren 87,26 *l* Branntwein verdunstet, und es hinterblieben 112,74 *l* Whisky mit 69,8 *l* = 62 *Vol.*-% Alkohol.

In Deutschland ist es bisher noch nicht gelungen, Whisky mit dem eigenartigen Charakter des schottischen, irischen oder englischen Whiskys herzustellen. Doch ist es gelungen, durch Lagerung von reinem 50%igen Kartoffelprimasprit in angekohlten Eichenholzfässern von etwa 200 *l* Inhalt einen dem amerikanischen Whisky ähnlichen Branntwein herzustellen, der völlig fuselfrei ist und sein feines Aroma lediglich dem angekohlten Holze verdankt.

Whisky enthält 45—55% Alkohol, 0,1—0,3% Extrakt und etwa 0,01—0,02% Mineralbestandteile.

Weinbrand ist der einzige Branntwein, der dem Deutschen Weingesetz unterliegt. § 18 dieses Gesetzes lautet nach der Umänderung auf Grund von Artikel 275 des Vertrages von Versailles im Auszuge: „Trinkbranntwein, dessen Alkohol ausschließlich aus Wein gewonnen, und der nach Art des Kognaks hergestellt ist, darf

im geschäftlichen Verkehr als Weinbrand bezeichnet werden. Trinkbranntwein, der neben Weinbrand Alkohol anderer Art enthält, darf als Weinbrandverschnitt bezeichnet werden, wenn mindestens $^1/_{10}$ des Alkohols aus Weinbrand stammt. Weinbrand und Weinbrandverschnitt müssen in 100 Raumteilen mindestens 38 Raumteile Alkohol enthalten". Die Bezeichnung Kognak ist darnach für deutsche Erzeugnisse verboten und nur für französische und andere ausländische Erzeugnisse gestattet.

Ursprünglich in Frankreich, dem größten Weinproduktionslande der Welt, zu Hause, hat die Weinbrandfabrikation in den letzten Jahrzehnten auch in Deutschland einen erheblichen Aufschwung genommen. In Frankreich, vorzüglich in den Departements Charente und Charente inférieure, besonders in der hier gelegenen Stadt Cognac, hatte die Fabrikation von Weinbranntwein ihren Hauptsitz. Es wurde daher auch in der Folge aller alte abgelagerte Weinbranntwein aus der Charente ganz kurz Kognak benannt, und es ging dann auch diese Bezeichnung später auf Weinbranntwein über, selbst wenn er auch nicht in Cognac oder überhaupt nicht in der Charente erzeugt wurde. Desgleichen sind auch die üblichen verschiedenen Qualitätsbezeichnungen für Kognak selbst, wie Fine Champagne oder Grande Champagne, Petite Champagne, Borderies, Fine bois, Bois oder buon bois, Bois ordinaire u. s. w., von bestimmten Bezirken in diesen Departements hergeleitet.

Die Herstellung geschieht in der Weise, daß die Trauben sogleich nach der Lese abgepreßt werden und der Most ohne die Hülsen wie für anderen Weißwein in den Fässern zur Vergärung gebracht wird. Sobald der Wein ganz vergoren hat und klar geworden ist, wird er abdestilliert. Die Produzenten destillieren größtenteils ihren eigenen Wein selbst, gewöhnlich noch mittels ganz einfacher Destillierapparate. Der gewonnene Branntwein wird wiederholt rektifiziert, bis er die gewünschte Alkoholstärke erlangt hat, und dann in aus Steineichenholz gefertigten Fässern von 500—560 *l*, Tierçon genannt, gelagert. Die Qualität des in der Charente erzeugten Kognaks ist je nach den verschiedenen Weinproduktionsdistrikten verschieden.

Der Weinbranntwein und Kognak, wie er durch die Destillation gewonnen wird, ist vollkommen farblos und bleibt es auch, wenn er in Gefäßen aufbewahrt wird, die an ihn keine löslichen Bestandteile abgeben. Wird jedoch der Weinbranntwein in Holzfässern aufbewahrt, so zieht er verschiedene Extraktbestandteile aus dem Holze aus, welche dann nicht nur auf den Geschmack einwirken, sondern auch eine mehr oder weniger dunkle, goldgelbe Farbe hervorrufen. Der natürliche Extraktgehalt von Kognak beträgt bis höchstens 1,5%, der Alkoholgehalt schwankt zwischen 40—57 *Vol.-%*.

Die Färbung mit Zuckercouleur kann nicht als Fälschung angesehen werden; jedoch ist eine Färbung mit Teerfarbstoff verboten. In Frankreich ist nach der Steuergesetzgebung jetzt nur noch der Zusatz von Wasser, Zuckersirup (sirupage) und Zuckercouleur (caramélisage) mit Ausschluß jedweder Art von „sauces" oder „bonificateurs" gestattet. Erlaubt ist dort aber, daß der Branntwein mit Eichenholz und Eichenholzspänen in Berührung kommt. Der Sirup soll angeblich kein reiner Zuckersirup sein, sondern es soll stillschweigend geduldet werden, daß er Auszüge aus feinschmeckenden Drogen enthält. Man wird daher für deutsche Verhältnisse ungefähr das Richtige treffen, wenn man das Aromatisieren nur insoweit gestattet, als es ohne Verwendung von künstlichen Essenzen, Bukettstoffen, ätherischen Ölen u. dgl. m. nur die Schaffung bestimmter Marken anstrebt, ohne Weinaroma vorzutäuschen.

Tresterbranntwein. Die Weintrester sind die beim Auspressen der Trauben zurückbleibenden Rückstände, aus Schalen oder Hülsen, den Kernen und den zerrissenen Markzellen der Traubenbeeren bestehend. Sie enthalten trotz sorgfältigsten Auspressens noch Traubensaft oder bei den Rotweintrestern, auf welchen der Most vergoren hat, Wein. Die für die Destillation bestimmten Weintrester müssen derart aufbewahrt werden, daß der durch die Vergärung des Zuckers sich bildende Alkohol sich nicht verflüchtigen kann. Wenn die Trester an der Luft liegen, erhitzen sie sich oft schon nach 12^h, so daß sich der Alkohol zum Teil verflüchtigt oder sich auch in Essig verwandelt. Um dies zu verhüten, werden die Trester, gleich wenn sie von der Presse kommen, in entsprechend große Bottiche oder aufrecht gestellte Fässer, aus welchen ein Boden entfernt wurde, bei größeren Mengen in gemauerte

und mit Zement verputzte Gruben gestampft und gleichmäßig verteilt, so daß sich keine Hohlräume bilden. Die Trester werden luftdicht mit einer Lehm- oder Tonschicht bedeckt, die kleine Öffnungen, gegebenenfalls mit Gärspunden verschlossen, enthalten, um das Entweichen des Kohlendioxyds zu ermöglichen, ohne daß Luft hinzutreten kann. Die vergorenen Weintrester, die sehr wechselnde Mengen Alkohol enthalten, werden unter Zusatz von Wasser in einfachen Brennapparaten bei direkter Feuerung mit Rührwerk, um das Anbrennen der Trester zu vermeiden, abgebrannt oder unter Anwendung von Dampf destilliert. Die Güte und der Geschmack der Tresterbranntweine werden beeinflußt von den Traubensorten, von welchen die Trester stammen, sowie von der Art und Weise, wie die Trester destilliert werden. Der eigentümliche Geschmack, welcher den Tresterbranntwein charakterisiert, rührt von den Fuselölen her, die sich bei der Vergärung in den Hülsen, dem Fruchtmark und den Kämmen bilden. Die abdestillierten Trester werden zur Gewinnung von Weinstein weiterverarbeitet.

Hefebranntwein. Die Weinhefe (Weinlager oder Geläger) bildet und scheidet sich bei der ersten, der sog. Hauptgärung des Traubenmostes ab und beträgt etwa 4—8% des vergorenen Mostes. Wird die Weinhefe, die mehr als die Hälfte ihres Volumens Wein suspendiert enthält, nicht gleich, sobald sie aus dem Fasse kommt, zur Destillation verwendet, so muß sie derart aufbewahrt werden, daß sie nicht verdirbt. Dies geschieht am zweckmäßigsten in Weinfässern mit Faßtürchen, die möglichst spundvoll gefüllt und, falls nicht mehr in Gärung begriffen, gut verspundet sind. Bei der Destillation wird die Weinhefe, um sie flüssiger zu machen, entweder mit Wasser oder einem geringen Weine versetzt. Wie bei der Gewinnung von Tresterbranntwein ist bei Apparaten mit direkter Feuerung ein Umrühren während der Destillation notwendig, um ein Anbrennen zu vermeiden, zweckmäßiger jedoch eine Destillation mit Dampf. Der Hefe- oder Lagerbranntwein, welcher durch Destillation von Weinhefe gewonnen wird, ist viel aromatischer als der aus Trestern erzeugte Tresterbranntwein. Seine Güte hängt aber insbesondere auch sehr von der Qualität des Weines ab, von dem die Hefe stammt, sowie von der Sorgfalt, mit der die Destillation vorgenommen wurde, und ob frische, unverdorbene Hefe, wie sie beim ersten Abzuge nach beendeter Hauptgärung des Weines erhalten wird, verarbeitet wurde, oder solche Hefe, auf welcher der Wein lange Zeit gelagert hatte.

Rum (s. auch Bd. **I**, 706) ist das Produkt der Destillation von vergorenem Zuckerrohrsaft, von dessen Kochrückständen, von Melassen, die durch das Abkochen der Kochrückstände erhalten werden, und von allen anderen Zwischenprodukten, mit Ausnahme des Zuckers selbst.

Die Ursache der Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Rums wird durch die praktisch ganz verschiedenartig durchgeführte Vergärung der jeweiligen Ausgangsstoffe hervorgerufen. Die meisten Rumfabrikanten kümmern sich nicht um die Hefe, sondern überlassen vielfach heute noch der Natur und dem Zufalle die Gärung. Der frische Zuckerrohrsaft besitzt normalerweise große Mengen der nötigen Hefen, und seine spontane Gärung verläuft ziemlich schnell (2—3 Tage höchstens) infolge der für die Entwicklung dieser Hefen überaus günstigen Lebensbedingungen, so daß unreine Nebengärungen der zahlreich sich vorfindenden Bakterienarten nicht aufkommen können, besonders bei sofortiger Destillation nach beendeter Gärung. Bei den fehlerhaften Gärungen steigt die Temperatur beträchtlich (auf 40—42°), die Hefe am Boden wird gelähmt, während die Hefen an der Oberfläche (Schizosaccharomyceten) sich stark entwickeln und eine Überproduktion an flüchtigen Säuren und Estern erzeugen. Die so erhaltenen Produkte haben ein starkes Aroma, das sie zu direktem Verbrauch wenig, zu Verschnittzwecken sehr geeignet macht.

Die chemischen Kenntnisse der Rumbestandteile sind z. Z. so befestigt und erweitert, daß zur vollen Beurteilung von Rumfabrikaten neben der geschulten Degustion unbedingt auch die chemische Untersuchung mitherangezogen werden muß. Die heute übliche Bewertung des Rums beruht auf der Höhe der LUSSON-GIRARDschen Zahl, die die Summe aus dem Gehalt an flüchtiger Säure, Ester, Aldehyd, Furfurol und höheren Alkoholen, berechnet auf 100 *cm*³ absoluten Alkohol, angibt.

Auf Grund dieser LUSSON-GIRARDschen Zahlen wird in Frankreich der Martinique-Rum in 3 Qualitäten: Type supérieur mit LUSSON-GIRARD-Zahl 550—900, Type moyen mit LUSSON-GIRARD-Zahl 450—550, Type inférieur mit LUSSON-GIRARD-Zahl 350—450 eingeteilt, eine Begrenzung, deren sich der französische Handel wie auch der französische Chemiker ganz allgemein bedienen.

Einen Anhalt für die Echtheit von Rum bietet auch die Untersuchung nach MICKO. Jamaikarum enthält einen typischen Riechstoff, der weder den Estern noch den Aldehyden oder Ketonen angehört, sondern den allgemeinen Charakter eines ätherischen Öles hat und vielleicht den Terpenen nahesteht. Er löst sich nicht in verdünnter Natronlauge und wird durch letztere erst nach längerer Zeit im Geruch verändert. Neben dem ätherischen Öle ist im echten Rum noch ein terpenartig riechender Körper vorhanden, während beide Riechstoffe im Kunstrum fehlen.

Zu ihrem Nachweise wird die Probe sowohl direkt als nach vorhergehender Verseifung der fraktionierten Destillation unterworfen. Man destilliert von 200 *cm*³ Rum nach Zusatz von 30 *cm*³ Wasser 7 Fraktionen von je 25 *cm*³ ab und treibt darnach eine 8. Fraktion so weit, als dies ohne Anbrennen möglich ist, über. Zu dem Rückstande gibt man 20—30 *cm*³ Wasser und destilliert nochmals in die letzte Fraktion. Die Destillate gibt man in Bechergläser, gießt dann aus und beobachtet die beim allmählichen Verdunsten auftretenden Gerüche. Die ersten beiden Fraktionen enthalten neben Alkohol die leichtflüchtigen Ester der Ameisensäure und Buttersäure. Die nächstfolgenden beiden Fraktionen zeigen oft Gerüche, welche dem Kunstrum, aber nicht dem Jamaikarum eigen sind. Die folgenden 3 Fraktionen enthalten den typischen Riechstoff, der bei alkoholreicheren Proben meist schon in der 5., sonst besonders in der 6. Fraktion auftritt. Bei Originalrum ist er meist in 2—3 Fraktionen, bei stark gestreckten Erzeugnissen nur in einer Fraktion wahrnehmbar. Daneben zeigt sich der schon erwähnte terpenartige Körper, der ihm auch wohl vorangeht.

Kunstrum weist oft dem echten Rum fremde Gerüche nach Erdbeeren, Cassia, Vanillin u. s. w. auf, zu deren besserer Isolierung man die 6., 7. und 8. Fraktion mit je 5 *cm*³ Chloroform ausschüttelt und die unter Vermeidung des Siedens eingedampften Auszüge auf ihren Geruch prüft. Bei Kunstrum zeigt die 6. Fraktion bisweilen den Geruch nach Cassiaöl oder anderen Fremdstoffen und die 7. oder 8. Fraktion den oft erst nach 2—3 Tagen auftretenden Vanillingeruch, der bei Jamaikarum nie beobachtet wird. Die letzte oder vorletzte Fraktion zeigt bei nicht allzu stark verdünnten Edelbranntweinen meist eine Trübung, welche auf Zusatz von Natronlauge verschwindet. Bei Kunstrum sind diese Fraktionen klar.

Die Rums zeigen bei dieser Behandlung folgendes Verhalten: Cubarum ist vom Jamaikarum durch pfirsichartigen Beigeschmack unterschieden. Bei der direkten Fraktionierung zeigt die 1. Fraktion schwachen Aldehydgeruch. Die 5. und 6. Fraktion enthalten den typischen Riechstoff des Jamaikarums, und aus der 7. und 8. Fraktion wird durch Chloroform ein pfirsichähnlich riechender Körper ausgeschieden. Nach der Verseifung riecht die 1. Fraktion aldehydartig, die 3. nach Jamaikarum und pfirsichartig, die 4. nach Jamaikarum, die 5. aromatisch und lederartig.

Demerararum ähnelt dem Cubarum, ist aber doch von ihm verschieden.

Ananasrum, eine Abart des Jamaikarums, enthält einen nach Ananas riechenden Ester, der in die ersten Fraktionen übergeht, bei der Verseifung aber verschwindet.

Handelsgebräuche. Rum, der unter Bezeichnungen in den Verkehr gebracht wird, die eine Originalware erwarten lassen (z. B. Originaljamaikarum), muß sich in dem Zustande befinden, in dem er in dem Erzeugungslande, nach dem er benannt ist, gewonnen ist. Trinkbranntwein, der neben Rum Alkohol anderer Art enthält, darf als Rumverschnitt bezeichnet werden, wenn das Getränk noch ohne weiteres den Charakter von Rum erkennen läßt. Gemische von Rum, Alkohol anderer Art und Wasser, die den an Rumverschnitt zu stellenden Anforderungen nicht genügen, sowie Trinkbranntweine, die neben Rum oder an Stelle von Rum aromatische Stoffe anderen Ursprungs enthalten, dürfen nur als „Kunstrum" in den Verkehr gebracht werden, sofern gegen den Genuß der verwendeten Stoffe gesundheitliche Bedenken nicht bestehen. Auf Trinkbranntweinstärke herabgesetzter Rum (Trinkrum), Rumverschnitt und Kunstrum müssen in 100 Raumteilen mindestens 38 Raumteile Alkohol enthalten. Zum Färben von Rum darf nur gebrannter Zucker Verwendung finden.

Arak (über Herstellung s. Bd. I, 706). Der echte Arak soll farblos, klar oder schwach gelb gefärbt sein, einen kräftigen, dem Rum ähnlichen Geruch und Geschmack aufweisen und etwa 52 *Vol.-%* Alkohol enthalten. Als feinste Handelsware bezeichnet man den Bataviaarak, der aus Melasse, Palmensaft und Reis bereitet werden soll. Dem folgt der Goaarak. Der Hauptmarkt für Arak ist Amsterdam. Man bezieht ihn dort in Gebinden (Legger), die einen Inhalt von 550—650 *l* haben. Arak, der unter Bezeichnungen in den Verkehr gebracht wird, die eine Originalware erwarten lassen, muß sich in dem Zustande befinden, in dem er in dem Erzeugungslande, nach dem er benannt ist, gewonnen ist. Trinkbranntwein, der neben Arak Alkohol anderer Art enthält, darf als Arakverschnitt bezeichnet werden, wenn das Getränk im Geruch und Geschmack deutlich den Arakcharakter erkennen läßt. Für die Beurteilung von Arak kommen der Gehalt an Verunreinigungen und der Ausfall der MICKOschen Prüfung in Betracht. Bataviaarak verhält sich dem Rum ganz ähnlich.

Obstbranntweine (über Herstellung, s. Äthylalkohol Bd. I, 707). Als Obstbranntweine mit den für sie landesüblichen Bezeichnungen (z. B. Kirschwasser,

Mirabellengeist, Apfelbranntwein u. s. w.) dürfen nur solche Trinkbranntweine in den Verkehr gebracht werden, deren Alkoholgehalt ausschließlich aus dem natürlichen Zuckergehalt der Früchte, nach denen die Branntweine benannt sind, durch Gärung und nachfolgende Destillation der Maische oder des Saftes der einschlägigen Früchte gewonnen ist.

Kirschbranntwein. Der größte Teil des Kirschbranntweins wird in der Schweiz, in Südwestdeutschland und in Südostfrankreich gewonnen. In Deutschland wird Kirschbranntwein fast ausschließlich in Baden (Schwarzwald) und Württemberg hergestellt. In Baden wird der feinste Kirschbranntwein aus schwarzen, wilden Kirschen gewonnen. Diese werden in Gärbottiche eingestampft, der Selbstgärung überlassen und nach längerer Zeit aus geeigneten Destillierblasen entweder über freiem Feuer oder selten mit Wasserdampf abgebrannt. Wird die Destillation über freiem Feuer so lange fortgesetzt, bis das Destillat den gewöhnlichen Alkoholgehalt des Kirschbranntweins, etwa 50 *Vol.-%*, besitzt, so brennt oft gegen Ende des Abtriebs die dicke Fruchtmaische am Boden und an den Wänden der Blase an; dadurch wird das Destillat opalisierend, trübe und erhält einen brenzlichen Geruch und Geschmack. Manchen Brennereien gelingt es zwar, durch einmalige Destillation einen genügend hochprozentigen, vollkommen klaren Branntwein zu erzeugen, der dann ganz besonders reich an Fruchtgeruch und -geschmack ist. Im allgemeinen aber wird das erste Destillat, der sog. Rohbrand, mit kleineren oder größeren Mengen vergorener Maische gemischt und nochmals destilliert. Hierbei wird im ersten Teil des Destillats ein Branntwein von 55—60 *Vol.-%* Alkohol gewonnen; später wird der Alkoholgehalt stetig geringer. Ist der letzte Teil des Destillats klar und wohlschmeckend, so wird er mit dem ersten Anteile so weit gemischt, daß man einen Branntwein von der gewöhnlichen Stärke erhält. Ist der Nachlauf aber trübe und schlechtschmeckend, so fängt man das erste Destillat gesondert auf und verdünnt es mit Wasser auf den gewöhnlichen Alkoholgehalt. Der Nachlauf wird bei einer folgenden Destillation der weingaren Maische zugesetzt. Der Rohbrand kommt hiernach nur selten in den Handel, da er trotz starken Fruchtgeschmacks oft scharf und nicht rein genug schmeckt. Bei der Herstellung des feinsten Kirschbranntweins werden die Steine nicht zerstoßen, da durch den Bittermandelgeruch der Fruchtgeruch zu sehr verdeckt wird und auch das in den Samen enthaltene Fett dem Branntwein einen schlechten Geschmack erteilen soll. Von einzelnen Brennern wird jedoch ein Teil der Kerne zerstoßen, um einen starken Bittermandelgeruch und -geschmack zu erhalten, weil ein solcher Branntwein sich mehr zum Verschnitt mit Sprit und Wasser eignet. Die Destillation wird meist erst während des Winters ausgeführt, da der Wohlgeschmack des Branntweins durch längeres Lagern der vergorenen Maische erhöht wird.

Bei der Destillation wird der erst übergehende Anteil, der Vorlauf, in die Blase zurückgegeben. Die Destillation wird so weit getrieben, bis das Destillat die gewöhnliche Stärke des Kirschbranntweins erlangt hat; was dann noch übergeht, der Nachlauf, wird nochmals zu der nächsten Blasenfüllung gegeben. Um bei direkter Feuerung das Anbrennen der Trester zu verhindern, muß man die Masse während des Anwärmens kräftig umrühren; erst wenn die Flüssigkeit mit Sieden beginnt, wird der Helm aufgesetzt. Dadurch gehen ohne Zweifel nicht allein erhebliche Mengen Alkohol, sondern auch solche leichtsiedende Bestandteile verloren, die einen Teil des Buketts der Branntweine ausmachen.

Charakteristische Bestandteile des Kirschwassers sind das Bittermandelöl und Blausäure, ferner Benzoesäure und Essigsäure. Das in den Samen der Kirschen enthaltene Amygdalin wird während der Gärung unter dem Einfluß des ebenfalls in den Kernen enthaltenen pflanzlichen Enzyms, des Emulsins, wenigstens zum Teil, in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Blausäure und Traubenzucker gespalten. Die beiden erstgenannten flüchtigen Stoffe gelangen in das Destillat und finden sich daher in

dem fertigen Kirschbranntwein. Furfurol, das nicht als Erzeugnis der Gärung zu betrachten ist, entsteht bei der Überhitzung der ungelösten Bestandteile der Maische. Vielfach findet sich in dem Kirschwasser etwas Kupfer gelöst vor, was daher rührt, daß die gewöhnlich aus Kupfer hergestellten Destillationsapparate nur zeitweise in Gebrauch, auch oft nicht so eingerichtet sind, daß sie leicht und vollständig gereinigt werden können. So bildet sich in der Zwischenzeit unter dem Einfluß von Wasser und Kohlendioxyd an der Oberfläche des Kupfers leicht basisch kohlensaures Kupfer, das von Essigsäure gelöst wird. Der Gehalt an Blausäure schwankt und ist abhängig vom Jahrgang, von der Kirschensorte und deren Reifegrad, ferner davon, ob die Steine der Früchte mehr oder weniger stark zerkleinert werden, sowie von dem Alter der Maische vor der Destillation.

Zwetschenbranntwein. Wie alle übrigen Obstbranntweine wird auch der Zwetschenbranntwein fast ausschließlich in kleinen und kleinsten Betrieben hergestellt. Als Produktionsländer des Zwetschenbranntweins und anderer Pflaumenbranntweine sind zu nennen: Südungarn, Slavonien, Bosnien, Dalmatien, Mähren. Er führt dort den Namen Schljiwowitza. Auch in Serbien, der Schweiz, Baden, Württemberg und Elsaß-Lothringen werden große Mengen Pflaumen auf Branntwein verarbeitet. Die Darstellung erfolgt im allgemeinen wie die des Kirschbranntweins. Die Zwetschen werden zerquetscht, und die Maische wird in Bottichen, die teils bedeckt, teils offen sind, der Selbstgärung überlassen. Da die zuckerreichen und eiweißarmen Pflaumenmaischen ziemlich schwer gären, wird mitunter eine kleine Menge Preßhefe zugesetzt. Die Gärtemperatur beträgt zweckmäßig 15—18°. Die Maische muß häufig umgerührt werden, um Essigsäurebildung in den die Flüssigkeit überragenden Trestern zu verhindern. Die Hauptgärung ist in 8 Tagen bis 4 Wochen beendigt; eine langsame Nachgärung hält noch lange Zeit an. Die vergorene Maische unterwirft man nach der Hauptgärung entweder bald der Destillation, oder man läßt in geschlossenen Fässern noch einige Monate lagern. Die Destillation des Zwetschenbranntweins erfolgt in ebenso primitiver Weise wie die des Kirschbranntweins; dieselben einfachen Apparate, in denen im Sommer der Kirschbranntwein destilliert wird, dienen im Herbst zur Herstellung des Zwetschenbranntweins. Die Maische siedet unter starkem Schäumen und Blasenwerfen, so daß kleine Teilchen durch den Dampf mit übergerissen werden. Aus diesem Grunde hinterlassen die Zwetschenbranntweine beim Eindampfen auf dem Wasserbade fast stets einen geringen Rückstand, der beim Erhitzen verkohlt und kleine Mengen einer kalkhaltigen Asche liefert.

Von Bedeutung für die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweins ist die Frage, ob bei seiner Herstellung die Steine (Kerne) in der Maische verbleiben und ob sie ganz oder zum Teil zertrümmert werden oder ganz unverletzt bleiben. Wie bei den Kirschen ist auch in dem Samen sämtlicher Pflaumenarten Amygdalin enthalten, das Benzaldehyd und Blausäure liefert. Die Zwetschenmaischen werden stets mitsamt den Kernen vergoren. Auf das Zertrümmern der Zwetschenkerne wird meist kein Wert gelegt, und es geschieht dies nicht mit Absicht.

Die Gewinnung von *Mirabellen-, Himbeer-, Pfirsich-* und *Aprikosenbranntwein* ist im Grunde genommen dieselbe wie die von Kirsch- und Zwetschenbranntwein. Auch bei dieser ist neben dem charakteristischen Aroma der betreffenden Früchte der Gehalt an Blausäure und Benzaldehyd maßgebend.

Enzianbranntwein wird in den Alpenländern hergestellt, u. zw. aus den Wurzeln des gelben Enzians, Gentiana lutea. Die zuckerhaltige Wurzel wird zerkleinert, mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser versetzt, zur Gärung angestellt und die Maische destilliert und gegebenenfalls nochmals rektifiziert. Enzianbranntwein ist von wasserheller Farbe und hat einen eigentümlichen, erdartigen, an Opium erinnernden Geruch und Geschmack.

Kornbranntwein (über Herstellung s. Bd. I, 693). Unter der Bezeichnung Kornbranntwein darf nur Branntwein feilgehalten und verkauft werden, der ausschließlich aus Malz, Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer oder Gerste und nicht im Würzeverfahren hergestellt ist. Kornbranntwein kommt in sehr verschiedener Reinheit in den Handel. In einigen Provinzen wird der fuselhaltige, brodig schmeckende Kornbranntwein bevorzugt, während an anderen Stellen Kornbranntwein von großer Reinheit, fast fuselölfrei, genossen wird. Bei der Qualität spielen Alter und Lagerung eine große Rolle. Der Alkoholgehalt beträgt bei guten Kornbranntweinen mindesten 38 *Vol.-%*.

Eine Anzahl gewöhnlicher, zuckerfreier oder zuckerarmer Branntweine, wie *Nordhäuser*, *Steinhäger*, *Wacholder*, *Machandel*, *Pfefferminz*, *Anis*, *Kümmel* u. s. w., werden durch Mischung von Essenzen oder ätherischen Ölen mit herabgesetztem Sprit auf kaltem Wege oder durch Destillation von Kartoffel- bzw. Kornsprit mit den betreffenden Drogen gewonnen. Die Alkoholstärke dieser einfachen Branntweine, die je nach Qualität verschieden ist, beträgt im allgemeinen 30—40 *Vol.-%*.

Likörfabrikation. Frankreich und Holland erfreuen sich schon lange des Rufes, gute Liköre herzustellen. In Deutschland hat die Likörfabrikation erst seit etwa 25 Jahren einen erheblichen Aufschwung genommen.

	Name	*Spez. Gew.*	Alkoholgehalt *Vol.-%*	Gesamtextrakt *g* in 100 *cm*³	Mineralische Bestandteile	Invertzucker *Gew.-%*	Rohrzucker *Gew.-%*	Stärkesirup mit 18% H_2O *Gew.-%*
Französische Liköre	Chartreuse, grün	0,9970	56,16	23,94	0,0663	0,55	20,78	0
	Chartreuse, gelb	1,0751	42,58	38,46	0,0263	1,28	32,25	0
	Véritable Bénédictine (Fécamp)	1,0715	42,70	37,35	0,0174	1,49	31,29	0
	Grand Marnier Liquor Triple orange (Cordon rouge)	1,0257	40,68	22,29	0,0139	1,47	19,11	0
	Cordial Médoc, C. A. JOURDE	1,0427	47,81	32,34	0,0382	0,59	27,07	0
	Curaçao triple sec R. P. Lane, Fort Royal Martinique	1,0553	41,01	31,22	0,0164	0,43	27,15	0
	Cherry Brandy (CUSENIER)	1,0315	31,89	19,31	0,199	16,36	0,17	0
	Anisette fine Champagne Marnier Lapostolle	1,1062	33,62	42,66	0,0080	9,74	27,08	0
	Crême de Cacao extra à la Vanille (CUSENIER)	1,1627	26,50	54,14	0,0164	Spuren	44,95	0
	Maraschino (FORESTIER)	1,1246	28,94	47,13	0,0235	0	39,80	0
Holländische Liköre	Cherry Brandy (BOLS)	1,0664	32,64	28,60	0,017	25,16	Spuren	0
	Curaçao triple sec (BOLS)	1,0589	37,53	30,13	0,0586	0,53	26,52	0
	Half om Half (BOLS)	1,0692	34,76	31,56	0,0651	4,95	17,88	9,65
	Curaçao No. 1 (BOLS)	1,0992	33,14	39,54	0,197	2,26	30,09	2,38
	Orange Curaçao WYNAND FOCKINK, Amsterdam	1,0899	36,34	39,06	0,1144	1,56	22,24	0
	Cherry Brandy, Superior Quality by WYNAND FOCKINK, Amsterdam	1,0412	32,18	21,34	0,126	19,24	0,18	0
	Half en Half (FOCKINK)	1,0554	37,09	28,57	0,09	2,08	23,74	0
Liköre verschiedener Länder	Cherry Brandy, HEERING, Kopenhagen	1,1060	26,96	34,78	0,0433	30,20	0,38	0
	Pomeranzen 00, Stockmannshof, Graf Medem	1,0381	48,33	30,94	0,0178	0,07	27,47	0
	Maraschino GIROLAMO LUXARDO in Zara	1,1042	31,76	39,96	0,0168	Spuren	34,68	0
	Fernet Branca dei FRATELLI BRANCA ET CIE., Milano	0,9500	48,24	3,43	0,02	2,68	0	0
	Fiori Alpini Christallizzati FRATELLI BRANCA	1,0525	49,53	37,11	0,02	0	32,68	0
	Angostura-Bitter, Dr. J. G. B SIEGERT	0,9562	48,41	5,80	0,0582	2,10	3,11	0

Zur Herstellung feiner Liköre eignen sich nur die besten Sprite, fein filtrierter Primasprit, da unreine Sprite einen unangenehmen Nebengeschmack hervorrufen. Aber auch das Wasser ist von Bedeutung. Kalkhaltiges Wasser bewirkt leicht Trübungen, besonders bei höherprozentigen Likören. Deshalb stellt man die Liköre zweckmäßig mit destilliertem Wasser zusammen. Der Zucker muß „blaufrei" sein, er darf kein Ultramarin enthalten, weil letzteres durch Einwirkung von Säuren, die als Fruchtsäuren in den Fruchtlikören enthalten sind, Schwefelwasserstoff entwickelt und hierdurch dem Likör einen widerlichen Geruch und Geschmack erteilt. Zweckmäßig wird ungeblaute Raffinade zu einem haltbaren fertigen Sirup eingekocht, der in 1 *l* 1 *kg* Zucker enthält. Stellt man sich die Zuckerlösung in größerem Maßstabe auf Vorrat her, so löst man 100 *kg* Zucker in etwa 40 *l* Wasser, bringt diese unter Erwärmen zur Lösung und kocht dann unter Zusatz einer Lösung von 75 *g* Citronensäure in etwa 200 cm^3 Wasser 5′ lang, wodurch eine teilweise Inversion des Rohrzuckers bewirkt wird, die den Sirup dauernd haltbar macht, ohne daß er der Gefahr des Auskrystallisierens oder der zersetzenden Einwirkung von Hefen oder Bakterien ausgesetzt ist. Beim Kochen ist sorgfältig darauf zu achten, besonders bei Apparaten mit direkter Feuerung, daß sich der Zucker nicht auf dem Boden festsetzt, da sonst leicht eine Karamelisierung des fertigen Sirups eintritt und dieser dann nicht mehr für weißen Likör brauchbar ist. Der fertige Sirup wird heiß durch ein Flanelltuch koliert und mit Wasser auf 100 *l* aufgefüllt.

Bei der Zusammenstellung der Liköre muß natürlich bei Verwendung einer solchen Zuckerlösung in Rechnung gezogen werden, daß in jedem *l* Zuckerlösung 0,4 *l* Wasser enthalten sind, und dieser Betrag muß von der in der Vorschrift angegebenen Wassermenge in Abrechnung gebracht werden.

Vielfach wird die Zuckerlösung auf kaltem Wege hergestellt, besonders dort, wo sie sofort weiterverarbeitet werden kann. Man benutzt hierbei Apparate, die nach dem Einfüllen der entsprechenden Mengen Zucker und Wasser vollständig selbsttätig arbeiten, d. h. ohne weitere Bedienung und Überwachung einen blanken gebrauchsfertigen Zuckersirup von einer ganz bestimmten Konzentration liefern. Zweckmäßig verwendet man hierzu grob krystallisierten Zucker. Die auf diesem Wege hergestellten Zuckerlösungen sind nur begrenzt haltbar, da sie nicht die zur Haltbarkeit notwendige Konzentration besitzen.

Zur Herstellung von Likören bedient man sich zweier Arbeitsweisen, der sog. kalten und der warmen Destillation. Unter kalter Destillation, die im eigentlichen Sinne gar keine Destillation ist, versteht man die Herstellung von Likören aus ätherischen Ölen, Essenzen oder Ansätzen von Kräutern. Dagegen beschäftigt sich die warme Destillation mit der Destillation von Kräutern und der weiteren Verarbeitung der Destillate zu Likören. Bei der kalten Destillation werden die Liköre in der Weise zusammengestellt, daß man die ätherischen Öle, auf 100 *l* in der Regel 60—75 *g*, in einer geringen Menge Sprit auflöst und diese Lösung mit Sprit, Zucker und Wasser durch Vermischen weiter zu Likör verarbeitet. Auch werden auf dem Wege der Maceration, Digestion oder Perkolation Kräuterauszüge hergestellt, die dann mit Zucker, Sprit und Wasser zur Herstellung der betreffenden Liköre dienen.

Unter Maceration versteht man die Behandlung von Kräutern mit herabgesetztem Sprit bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°). Die Methode bezweckt entweder die Trennung der in der alkoholischen Flüssigkeit löslichen Stoffe von den unlöslichen oder das Erweichen der Kräuter, die so der Einwirkung höherer Temperatur, z. B. für die Destillation, leichter zugänglich gemacht werden. Der Vorgang erfolgt in einfachster Weise dadurch, daß die Kräuter in genügend zerkleinertem Zustande mit der entsprechenden alkoholischen Flüssigkeit übergossen und je nachdem unter häufigem Umschütteln der Einwirkung der Flüssigkeit ausgesetzt bleiben, worauf durch möglichst starkes Abpressen die Trennung der erschöpften Droge von der Flüssigkeit erfolgt. Die Mühe des Umschüttelns kann man sich ersparen und

zugleich die Gewähr vollständiger Extraktion erlangen, wenn man die Maceration „per descensum“ vornimmt, d. h. die Droge vermittels eines Siebes oder Tuches in die Flüssigkeit hineinhängt.

Die **Digestion** wird ebenso wie die Maceration bei einer Temperatur von 50—60° vorgenommen. Sie bezweckt einen stärkeren und schnelleren Auszug der Droge. Meistens benutzt man Apparate, in denen durch geeignete Vorrichtungen die Temperatur genau eingestellt werden kann (Digerierapparate).

Die **Perkolation** wendet man am zweckmäßigsten zur Herstellung von Kräuter- und Bitterlikören an, bei denen lediglich der alkoholische Auszug der Droge weiter auf Likör verarbeitet wird. Zum Perkolieren (Verdrängen) bedient man sich des in Bd. V, 452, Abb. 247, dargestellten Apparates, z. B. bei der Herstellung von Bitterlikör, wie Boonekamp, Angostura u. s. w.

Auf kaltem Wege durch Mischen der einzelnen Ingredienzien in Fässern oder Mischgefäßen, die besonders für diesen Zweck hergestellt sind, werden im allgemeinen folgende bekannte Liköre hergestellt: Cherry Brandy, Ingwerlikör, Maraschino, Pfefferminzlikör, Rosenlikör, Vanillelikör u. a.

Die Herstellung feiner Kräuterliköre findet auf warmem Wege statt, d. h. diese werden auf dem Wege der Destillation gewonnen. Hierzu verwendet man Destillierapparate verschiedener Systeme mit direkter Feuerung, im Wasserbade oder mit Dampfheizung (s. Destillation, Bd. III, 598). Die Kräuter, die einen Tag lang maceriert sind, um sie für die Destillation vorzubereiten, werden in ein Einhängesieb gebracht, das sich in dem Helme des Destillierapparates befindet, und mit dem erforderlichen Sprit, der je nach dem Material verschieden stark ist, destilliert. Der Vorlauf, etwa 1—2 *l*, wird wieder zurückgegossen und die Destillation in möglichst ruhiger Gangart durchgeführt. Bei den meisten Apparaten geht bei einer Befüllung mit 60%igem Sprit das Destillat zuerst mit 80—85% über und wird bei fortgesetzter Destillation immer schwächer im Alkoholgehalt. Das Destillat wird in verschiedenen Fraktionen abgenommen, und nur die Anteile finden weitere Verwendung, die noch ein ausgesprochen feines Aroma besitzen. Die krautig schmeckenden Anteile des Destillates werden bei der Fertigstellung der Liköre verworfen. Die auf obigem Wege gewonnenen Essenzen werden, wie die auf kaltem Wege hergestellten Liköre, weiterverarbeitet. Durch Destillation gewonnene Kräuterliköre sind Benediktiner, Chartreuse gelb und grün, Curaçaolikör u. s. w. Die Qualität feiner Kräuterliköre ist von der Lagerzeit abhängig, die bei bekannten feinen Sorten mehrere Jahre beträgt. Die Lagerung für Fruchtliköre ist nach einigen Monaten hinreichend. Als Geschmackskorrigens für Liköre finden Zusätze von Rum, Arrak und Weindestillat Verwendung. Die Färbung kann mit Teerfarbstoff erfolgen. Dies ist jedoch bei Fruchtsaftlikören, die durch einen natürlichen Farbstoff ausgezeichnet sind, unzulässig.

Eierweinbrand ist eine gewürzte Zubereitung aus Weinbrand, frischem Eigelb, Zucker und Wasser. Eierlikör, auch Eicreme oder Advokat genannt, kann an Stelle von Weinbrand verdünnten Alkohol anderer Art enthalten. Beide sollen in 100 Raumteilen mindestens 20 Raumteile Alkohol enthalten, in 1 *l* nicht weniger als 240 *g* Eigelb. Die Herstellung geschieht durch Emulgierung des Eigelbs unter Erwärmung, meistens in sog. Eierkognakapparaten, die, mit starkem Rührwerk versehen, eine Erwärmung eines in einem Wasserbade befindlichen Gefäßes zulassen.

Die alkoholischen Heißgetränke Punsch, Glühwein, Grog, Essenzen und Extrakte werden unter Verwendung von aromatischem Gewürz oder Fruchtauszügen unter Zusatz von Rum, Arak oder Weindestillat, wie die Liköre, auf kaltem Wege hergestellt. Findet Wein hierzu Verwendung und läßt die Bezeichnung auf einen Weinzusatz schließen, so unterliegt das betreffende Getränk dem Weingesetz.

Das künstliche Altern von Spirituosen. Die Spirituosen erfahren beim Lagern, insbesondere in Holzfässern, chemische Veränderungen, bei welchen Oxydationsvorgänge und Esterbildung durch die Wirkung des Luftsauerstoffes eine

Hauptrolle spielen. Obgleich sich diese Veränderungen nur auf minimale Mengen von Bestandteilen dieser Flüssigkeiten erstrecken, so sind sie doch von großer Wichtigkeit für die Qualität der Getränke, weil dabei der anfänglich bisweilen unangenehme Geruch der Spirituosen verschwindet und einem lieblichen Aroma Platz macht, während der scharf brennende Geschmack durch einen wohltuenden ersetzt wird. Diese Vorgänge spielen sich indes nur sehr langsam im Zeitraum mehrerer Jahre ab, und man hat ihnen daher die Bezeichnung des Alterns oder Altmachens beigelegt. Auch sind diese Vorgänge mit verschieden großen Verlusten an Alkohol durch Verdunstung verbunden (Schwund).

Um nun den großen Aufwand an Zeit, welcher naturgemäß auch mit einem entsprechend großen Aufwand an Raum und Kapital verbunden ist, und ferner den Alkoholverlust, der bei diesem natürlichen Vorgang nicht zu vermeiden ist, auf ein möglichst geringes Maß zu beschränken, ist man seit vielen Jahren bestrebt, dasselbe Ziel auf künstlichem Wege zu erreichen. Man hat zu diesem Zweck zunächst als Hilfsmittel diejenigen Faktoren herangezogen, denen man die angestrebte Wirkung in erster Linie zuschreiben zu müssen glaubte: den Sauerstoff der Luft, verschiedene Temperaturen, Erschütterungen und starke Bewegung beim Transport, das Sonnenlicht. Jedoch sind die damit erzielten Ergebnisse nicht günstig; ebensowenig Erfolg hatte die Behandlung der Spirituosen mit ultraviolettem Licht, Katalysatoren u. s. w.

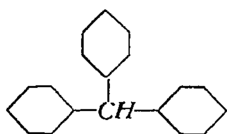
Literatur: W. Bremer, Trinkbranntwein und Likör. Leipzig 1927. — J. H. Fehr, herausgegeben von H. Norrenberg, Likörfabrikation auf kaltem Weg. Berlin 1921. — H. Goettler, Lexikon der Spirituosen- und alkoholfreien Getränkeindustrie sowie der verwandten Branchen unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner. Leipzig; Rezeptbuch für Destillateure. Neustadt a. d. H. — Korrespondenz der Abteilung für Trinkbranntwein- und Likörfabrikation am Institut für Gärungsgewerbe. Seit 1910. — C. Hofmann, Chemisch-technisches Universalrezeptbuch. Berlin 1895. — Moewes Destillierkunst, Praktisches Handbuch der Likörfabrikation. Berlin 1892. — Antonio dal Piaz, Die Kognak- und Weinspritfabrikation sowie die Trester- und Hefebranntweinbrennerei. Leipzig-Wien. — W. Reich, Die Likörfabrikation, wie sie ist und wie sie sein soll. Bochum 1887. — E. Walther, Moderne Destillierkunst. Ein Rezeptbuch für die Destillationsbranche. Frankfurt a. d. O. 1913. — K. Windisch, Über die Zusammensetzung der Trinkbranntweine. Berlin 1892; Die Zusammensetzung des Zwetschkenbranntweins. Berlin 1898; Die Zusammensetzung des Kirschbranntweins. Berlin 1895. *E. Duntze.*

Trional (*I. G.*), Diäthylsulfonmethyläthylmethan. Zur Herstellung wird Methyläthylketon mit Äthylmercaptan zum Mercaptol kondensiert und dieses mit Permanganatlösung oxydiert (vgl. auch Sulfonal, Bd. **IX**, 746). Farblose Krystalle, löslich in 320 Tl. kaltem Wasser, löslich in 17,5 Tl. Alkohol und Äther, *Schmelzp.* 76°, Geschmack bitter (Baumann und Kast, *Ztschr. physiol. Chem.* **14**, 63; Fromm, *A.* **253**, 149; *Bayer, D. R. P.* 49073). Schlafmittel, Tabletten zu 0,5 und 1 *g*.

$$\begin{matrix} CH_3 & & SO_2 \cdot C_2H_5 \\ & >C< & \\ C_2H_5 & & SO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

Triphal (*I. G.*). Aurothiobenzimidazolcarbonsaures Natrium, hergestellt nach *D. P. a.* F 55092, indem man in Essigester gelöstes Kaliumauribromid auf in Essigester gelöste 2-Thiobenzimidazol-6-carbonsäure wirken läßt. Das Natriumsalz ist ein grüngelbliches Pulver, löslich in Wasser. Anwendung bei Tuberkulose, intravenöse Injektion. *Dohrn.*

Tri(und Di-)phenylmethanfarbstoffe. Unter dieser Bezeichnung wird eine Gruppe von Farbstoffen zusammengefaßt, die als farbige Derivate des Triphenylmethans (seiner Homologen und Analogen, z. B. des Naphthyldiphenylmethans) betrachtet werden können, in denen mindestens 2 in p-Stellung zum Methankohlenstoff befindliche Wasserstoffatome durch Ammoniakreste oder substituierte Ammoniakreste bzw. Hydroxylgruppen ersetzt sind.



Technisch gehören auch gegenwärtig, über 70 Jahre nach ihrer Entdeckung, die wichtigeren dieser Farbstoffe noch immer zum eisernen Bestand der Färberei; wissenschaftlich hat das Studium ihrer Bildungsreaktionen und die Aufklärung ihrer Konstitution in außerordentlich hohem Maße bis in die letzte Zeit zur Entwicklung der Farbenchemie beigetragen.

Geschichtliches. Die Geschichte der Triphenylmethanfarbstoffe beginnt 1859, wenige Jahre nach der Entdeckung des ersten künstlichen Teerfarbstoffs, des Mauveins (PERKIN 1856), mit der Beobachtung von VERGUIN, daß toluidinhaltiges Anilin beim Erhitzen mit verschiedenen (oxydierend wirkenden) Metallchloriden in technisch verwertbarer Menge einen roten Farbstoff liefert; kurz vorher war die Bildung dieses Farbstoffs (mit sehr geringer Ausbeute) bereits von NATHANSON (1856) und von A. W. HOFMANN (1858) bei der Einwirkung von Äthylenchlorid bzw. Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin festgestellt worden. Der Farbstoff wurde von RENARD FRÈRES in Lyon fabrikmäßig hergestellt und kam als Fuchsin in den Handel. Das außerordentliche Interesse, welches er wegen der damals unerreichten Schönheit seiner Nuance erregte, veranlaßte zunächst in Frankreich und England eine eingehende Bearbeitung, was schon in den nächsten Jahren reiche Früchte trug. Das Darstellungsverfahren konnte verbessert werden; namentlich aber gelang es, den Farbstoff durch verschiedene Umsetzungen in Derivate von abweichender Nuance überzuführen. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Fuchsin erhielt A. W. HOFMANN 1863 mehr oder weniger violettrote Äthylderivate (HOFMANNs Violett, Dahlia), nachdem schon 1861 LAUTH durch Oxydation von Dimethylanilin methylierte Fuchsine (Methylviolett) dargestellt hatte. Durch Umsetzung mit Jod-(Chlor-)methyl u. s. w. konnte Methylviolett in einen grünen Farbstoff umgewandelt werden (Jodgrün, Methylgrün). Wichtiger war die Darstellung reinblauer Farbstoffe durch Erhitzen von Fuchsin(base) mit Anilin (und Benzoesäure). Das von NICHOLSON 1862 auf diesem Wege dargestellte spritlösliche Anilinblau (Spritblau) konnte durch Sulfurieren wasserlöslich gemacht werden (NICHOLSON 1862, Alkaliblau, Wasserblau).

Die Entdeckung der vorstehenden Farbstoffe, die größtenteils auch gegenwärtig noch im wesentlichen nach den ursprünglichen Methoden dargestellt werden, erfolgte auf empirischem Wege. Die Zusammensetzung des Fuchsins und einiger Derivate wurde zwar schon 1858 durch A. W. HOFMANN ermittelt; aber die Konstitution und die Bildungsreaktionen blieben trotz zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen unaufgeklärt, und die empirische Bearbeitung des Gebiets ergab keine weiteren Früchte. Erst 1878 gelang es E. und O. FISCHER (*A.* **194**, 242), durch Überführung des sog. p-Leukanilins in Triphenylmethan den einwandfreien Nachweis zu liefern, daß sich alle Farbstoffe dieser Gruppe vom Triphenylmethan bzw. dessen Homologen (Diphenyltolylmethan) ableiten, wie ROSENSTIEHL schon früher vermutete. Mit diesem Nachweis beginnt eine neue, sehr fruchtbare Periode der Triphenylmethanfarbstoffe. Es gelang sofort, nach glatt verlaufenden synthetischen Methoden zahlreiche neue wichtige Farbstoffe zu gewinnen. Zunächst durch Kondensation von Benzaldehyd und dessen Substitutionsprodukten mit 2 Mol verschiedener aromatischer Basen Diaminotriphenylmethanfarbstoffe von grüner Nuance. Hierher gehören das wichtige Malachitgrün (O. FISCHER, 1878) und seine Analoga (Brillantgrün 1872, Setocyanin, Firnblau u. a.), ferner die Gruppe der sog. Säuregrün aus Äthylbenzylanilin(sulfosäure) und Benzaldehyden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich (Triamino-) Triphenylmethanfarbstoffe auch durch geeignete Kondensation von Phosgen (H. CARO und KERN 1883) mit 3 Mol einer aromatischen Base synthetisieren lassen (Krystallviolett u. a.), und daß auch Formaldehyd in ähnlicher Weise zum Aufbau benutzt werden kann (Neufuchsin u. a. s. unten).

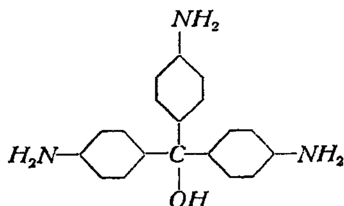
Innerhalb der sauren Triphenylmethanfarbstoffe bilden das sog. Patentblau und seine Analoga (HERMANN 1888) eine besonders wichtige Gruppe wegen ihrer Alkaliunempfindlichkeit. Die Ursache dieser konnte 1896 von SANDMEYER in dem Vorhandensein einer o ständigen Sulfogruppe nachgewiesen werden, was die Darstellung weiterer schöner Säurefarbstoffe aus Benzaldehyd-o-sulfosäuren zur Folge hatte.

Neben den stickstoffhaltigen Di- und Triaminotriphenylmethanfarbstoffen war schon seit 1834 (RUNGE) ein stickstofffreier, die sog. Rosolsäure (Aurin, Corallin aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure), bekannt, deren Zugehörigkeit zu dieser Gruppe allerdings erst sehr viel später festgestellt wurde (Darstellung aus p-Fuchsin von GRAEBE und CARO 1875). Versuche, durch synthetische Darstellung von substituierten Rosolsäuren (aus Salicylsäure und Formaldehyd, Chromviolett = Aurintricarbonsäure, SANDMEYER 1889) zu brauchbaren Farbstoffen zu gelangen, hatten zunächst wenig Erfolg. Erst durch Kondensation o-substituierter Benzaldehyde mit Salicyl- bzw. Kresotinsäure konnten Farbstoffe von ganz neuem Effekt erhalten werden, die, nachchromiert, sehr schöne und waschechte blaue Töne liefern (Eriochromazurol, Eriochromcyanin, CONZETTI 1906).

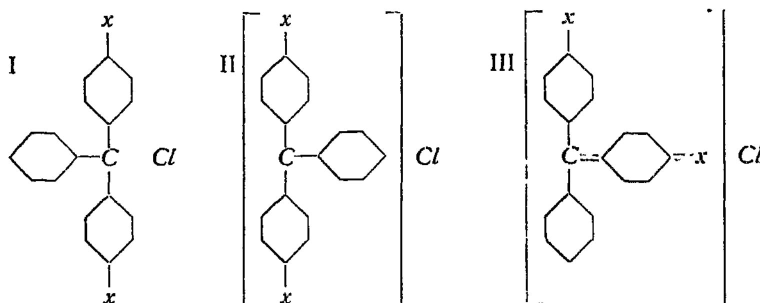
Die analogen Farbstoffe der Dinaphthylphenyl- und Trinaphthylmethanreihe, nach den bisherigen Methoden nicht darstellbar, erhielt die *Ciba* 1921 durch Kondensation von Benzotrichlorid bzw. Tetrachlorkohlenstoff mit 1,2-Oxynaphthoesäure in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupfer (Naphthochromgrün, Naphthochromblau). Als letzte Phase in der Entwicklung ist wohl die von der *I. G.* beobachtete Möglichkeit der Einführung von Arylaminen in p-substituierte Diamino-(Dioxy)triphenylmethanfarbstoffe zu betrachten (Brillantindocyanin, Chromoxanrotviolett).

Das Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe ist in den letzten 20 Jahren, trotz zahlreicher Vorschläge, nur durch wenige technisch wichtige Neuerungen bereichert worden, im Gegensatz zu der enormen Entwicklung um die Jahrhundertwende. Es wird auch in Zukunft wenig aussichtsreich sein, wenn nicht ganz neue Gesichtspunkte gefunden werden.

Konstitution, Farbe, Salzbildung. Die stickstoffhaltigen (nichtsulfurierten) Farbstoffe der Triphenylmethanreihe sind durchgängig einsäurige Salze, die durch Einwirkung von Alkalien über die farbigen Ammoniumbasen, in die ebenfalls farbigen Imidbasen und rasch in die farblosen Carbinolbasen übergehen. So entsteht aus Fuchsin (technisch beim Erwärmen mit Kalkmilch) das ungefärbte Rosanilin.



Über die Konstitution dieser Basen besteht kein Zweifel; sie sind als (substituierte) Triphenylcarbinole aufzufassen und lassen sich unter Umständen auch aus Triphenylcarbinol darstellen, so Rosanilin (Triaminotriphenylcarbinol) durch vorsichtige Reduktion von Trinitrotriphenylcarbinol. In Berührung mit Säuren liefern diese farblosen Carbinolbasen selbst in der Kälte und in großer Verdünnung zwar nicht momentan, aber sehr schnell intensive Farbstoffe, die sich von den normal zu erwartenden Carbinolsalzen durch ein Minus von H_2O unterscheiden. Über die bei dieser Salz- bzw. Farbstoffbildung anzunehmenden Vorgänge, mit anderen Worten über die eigentliche Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe, sind die verschiedensten Ansichten geäußert worden, die wohl alle theoretisch möglichen Formulierungen enthalten. Prinzipiell stehen sich 3 Auffassungen gegenüber: die Carboniumtheorie I, die Komplextheorie II und die Chinontheorie III, die etwa durch folgende 3 Formeln charakterisiert werden können, wo x eine freie oder substituierte NH_2- oder eine OH-Gruppe bedeutet.

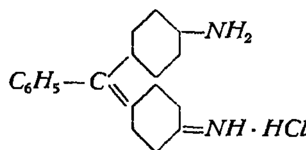


1. Carboniumtheorie: A. BAYER, *B.* **38**, 569; **42** 2642 (heute verlassen). 2. Komplextheorie im Sinne WERNERS: H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **1**, 210; H. KAUFMANN, *B.* **45**, 781; **52**, 1422; K. BRAND, *Journ. prakt. Chem.* [2] **109**, 1; W. DILTHEY, *B.* **53**, 261; **62**, 1834, 2738; P. PFEIFFER, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 910 (Komplex-koordinative Auffassung). 3. Chinontheorie: E. und O. FISCHER, *B.* **12**, 2348; R. NIETZKI; von A. BAYER zur Oszillationsformel erweitert, *A.* **354**, 152; A. HANTZSCH vertritt die konjugiert chinoide Struktur, *B.* **52**, 514; **54**, 2573; **63**, 1181; **64**, 1622; vgl. A. BURAWAY, *B.* **64** 1630; R. WILLSTÄTTER befürwortet die merichinoide Konstitution (chinhydronartig), *B.* **41**, 1465. Eine Chinocarboniumform schlägt F. KEHRMANN vor, *B.* **34**, 3815; **50**, 468; **51**, 915; **55**, 507; *Helv. chim. Acta* **10**, 33; vgl. GOMBERG, *B.* **40**, 1847, und J. LIFSCHITZ eine assoziierte chinoide Form, *B.* **61**, 1463; **64**, 161.

Gewisse Eigenschaften und Reaktionen der Triphenylmethanfarbstoffe, wie der Einfluß von o-Substituenten auf Farbe und Echtheit (Erioglaucin), der Ersatz von p-Substituenten im Farbstoffmolekül durch aromatische Basen (Brillantindocyanin) machen die Chinontheorie auch für den Praktiker wahrscheinlich.

Der Einfachheit halber seien alle Farbstofformeln in der p-chinoiden Formulierung wiedergegeben.

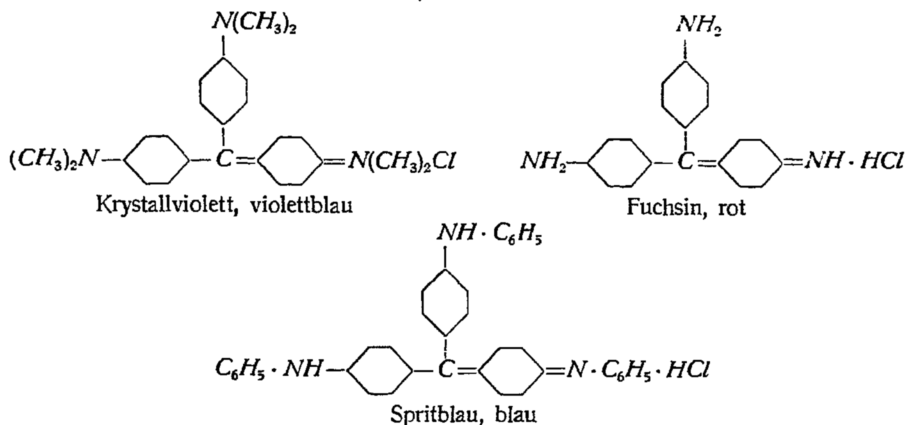
Farbe und Substitution. Wie einleitend erwähnt, haben Triphenylmethanverbindungen nur dann Farbstoffcharakter, wenn sie mindestens 2 in p-Stellung sich befindende Substituenten, u. zw. NH_2, (NR_2) oder OH, besitzen. (Das p-Monoaminotriphenylcarbinolsalz ist nur schwach gefärbt.) Der einfachste Vertreter leitet sich demnach vom p,p′-Diaminotriphenylmethan ab; es ist das technisch wertlose DOEBNERsche Violett. Seine Nuance verändert sich sehr erheblich durch Substitution,



wobei sowohl Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Alkyl- oder Alphylreste ersetzt werden können, wie auch Wasserstoffatome der Benzolkerne durch alle möglichen substituierenden Gruppen (NH_2, OH, OCH_3, Cl, Br, SO_3H u. s. w.).

Substitution der NH_2-Wasserstoffatome bedingt durchgängig Farbvertiefung; aus dem DOEBNERschen Violett entsteht durch Tetramethylierung schließlich das Malachitgrün. Analog den Alkylgruppen, nur noch stärker, wirken Benzyl-, Phenyl-, Tolyl- und Naphthylreste; diese Verschiebung der Absorptionsstreifen (bei gleichbleibendem Charakter des Absorptionsspektrums) läßt sich auch bei den Triaminotriphenylmethanfarbstoffen konstatieren.

Die Einführung einer dritten Aminogruppe in das DOEBNERsche Violett wirkt farberhöhend (hypsochrom); es entsteht das rote Fuchsin. Dieses geht bei fortgesetzter Methylierung durch Rotviolett, Violett in Blauviolett über, sog. Krystallviolett, bei der Phenylierung über violettes und blauviolettes Mono- und Diphenylfuchsin in das rein blaue Triphenylrosanilin, d. h. Substitution in der Aminogruppe wirkt auch hier farbvertiefend, bathochrom.



Krystallviolett, violettblau

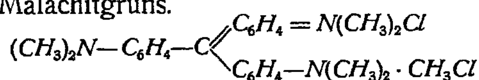
Fuchsin, rot

Spritblau, blau

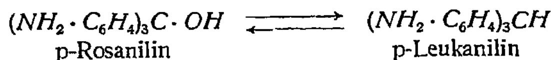
Zahlreiche Vertreter dieser Diamino- und Triaminotriphenylmethanderivate sind technisch außerordentlich wertvolle Farbstoffe. Nicht minder wichtig sind aber auch verschiedene im Benzolkern anderweitig substituierte Derivate. Die Wirkung solcher Substituenten ist abhängig von ihrer Stellung zum Zentralkohlenstoffatom; SO_3H, Alkyl, Halogen, NO_2 in m- oder p-Stellung verändern die Nuance und Absorption nur wenig, während ihr Eintritt in o-Stellung eine stark negative Farbverschiebung bewirkt. Solche o-substituierte Farbstoffe und vor allen die o-Sulfoderivate, von SANDMEYER erfunden, sind von großer Bedeutung. Sie färben Seide und Wolle in klaren blauen Tönen; die Färbungen sind lichtechter und alkaliecht (d. h. durch kalte Alkalien werden sie nur schwer in die entsprechenden farblosen Carbinolderivate übergeführt), im Gegensatz zu den m- und p-substituierten Farbstoffen (Erioglaucin, Patentblau). Sie geben alle eine charakteristische Reaktion: mit verdünnter kochender Natronlauge wird eine NH_2- bzw. NR_2-Gruppe abgespalten und durch OH ersetzt, was leicht an einem Farbenumschlag nach Violett erkenntlich ist.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten aller Aminotriphenylmethanfarbstoffe gegen Mineralsäure; je nach Menge und Konzentration entstehen verschiedene mehrsäurige Salzreihen, deren jede durch ein besonderes Absorptionsspektrum ausgezeichnet ist. Eine (alkoholische) Lösung von Krystallviolett wird auf Zusatz von Salzsäure zunächst grünblau (2säuriges Salz), weiterhin orangerot (3säuriges Salz), mit *konz.* Schwefelsäure reingelb (Absorptionsspektrum mit dem des Triphenylcarbinols in Schwefelsäure identisch). Jede (substituierte) Aminogruppe wird durch die Salzbildung in ihrer auxochromen Wirkung ausgeschaltet. Beim Verdünnen (oder Neutralisieren) der mehrsäurigen, leicht hydrolysierbaren Salze tritt der umgekehrte Farbwechsel ein (vgl. F. KEHRMANN, *B.* **51**, 468, 915).

Wie durch Salzbildung wird eine Aminogruppe koloristisch auch durch Acetylierung unwirksam gemacht; aus violettem Pentamethylfuchsin entsteht grünes Acetylpentamethylfuchsin, d. h. Malachitgrün, in dem das p-Wasserstoffatom durch $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)$ ersetzt ist. Auch die Ammoniumgruppe $N(CH_3)_3Cl$ ist koloristisch kaum von Einfluß; durch Einwirkung von Chlormethyl auf das blauviolette Krystallviolett entsteht das technisch brauchbare Methylgrün, annähernd von der Nuance des Malachitgrüns.



Allgemeine Eigenschaften. Auf das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen Säuren und Alkalien wurde schon hingewiesen. Auch die mit den Farbstoffen gefärbte Faser wird in Berührung mit starker Salzsäure durchgängig gelbbraun; die Farbe kehrt beim Spülen wieder; Alkalien (auch Kalkmilch und kalkhaltiger Straßenstaub) entfärben (mit Ausnahme der Farbstoffe mit einer o-Sulfogruppe). Die Färbungen sind durchgängig wenig waschecht und mehr oder weniger lichtempfindlich (am lichtechtesten Spritblau). Von Reduktionsmitteln werden alle Farbstoffe reduziert, wobei der Triphenylcarbinol- in einen farblosen Triphenylmethankomplex übergeht, der sich an der Luft kaum mehr zum Farbstoff reoxydiert:

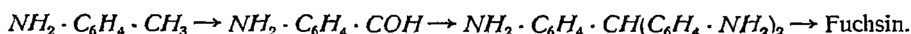


$$(NH_2 \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH \rightleftharpoons (NH_2 \cdot C_6H_4)_3CH$$

p-Rosanilin p-Leukanilin

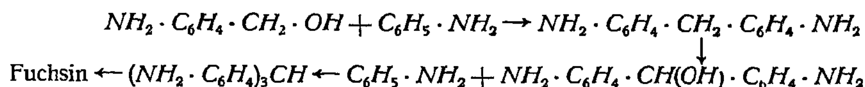
Dagegen gelingt dieser Übergang glatt und quantitativ durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, und diese Reaktion ist technisch deshalb von großer Wichtigkeit, weil bei zahlreichen Synthesen zunächst die Triphenylmethanderivate erhalten werden. Technisch werden diese meist so zu Farbstoffen oxydiert, daß man ihre Lösungen in der Kälte mit der berechneten Menge (1 *Mol.*) fein verteiltem Bleisuperoxyd und Säure, Natriumbichromatlösung und Säure versetzt; seltener oxydiert man mit Braunstein, Ferrichlorid, Chlorat oder Chloranil.

Darstellungsverfahren. Die Aufklärung der Konstitution des Fuchsins ermöglichte einen Einblick in die Vorgänge der Bildungsreaktionen und regte sofort zu weiteren Synthesen von Triphenylmethanfarbstoffen an. Die von E. und O. FISCHER experimentell nachgewiesene Notwendigkeit der Anwesenheit von 1 *Mol.* p-Toluidin in dem Gemisch von 3 *Mol.* (Anilin + Toluidin) der Fuchsinschmelze läßt darauf schließen, daß der Methankohlenstoff des Triphenylmethans vom p-Toluidin geliefert wird. Man kann annehmen, daß dieses in der Oxydationsschmelze intermediär zunächst zum reaktionsfähigen p-Aminobenzylalkohol oder p-Aminobenzaldehyd oxydiert wird. Letzterer kann sich mit 2 weiteren *Mol.* Anilin (oder o-Toluidin) zu Triaminotriphenyl- (bzw. -diphenyltolyl-) methan kondensieren, welches sich in der Schmelze in Fuchsin verwandelt:



$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COH \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \rightarrow \text{Fuchsin.}$$

Die Bildung dieses Farbstoffs kann aber auch so vor sich gehen, daß sich p-Aminobenzylalkohol zunächst mit 1 *Mol.* Anilin (o-Toluidin) unter Wasseraustritt zu Diaminodiphenylmethan vereinigt; durch Oxydation wird letzteres in Diaminodiphenylcarbinol übergehen, aus dem durch Kondensation mit einem zweiten *Mol.* Anilin Triaminotriphenylmethan und weiterhin Fuchsin entsteht.



$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

$$\downarrow$$

$$\text{Fuchsin} \leftarrow (NH_2 \cdot C_6H_4)_3CH \leftarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

Aus diesen theoretischen Anschauungen konnten sehr bald technische Konsequenzen gezogen werden, die zur Synthese zahlreicher neuer Triphenylmethanfarbstoffe führten. Man teilt diese Synthesen zweckmäßig ein in Benzaldehyd- und Benzhydrol- (Diphenylcarbinol-) Synthesen. Neben diesen beiden Methoden erwies sich noch ein dritter Weg zum Aufbau von Triphenylmethanfarbstoffen gangbar. Es gelingt durch Kondensation von Phosgen, $COCl_2$, mit 3 *Mol.* einer Base (oder auch verschiedener, namentlich tertiärer Basen) in einer oder mehreren Phasen (s. u.) zu alkylierten oder alphylierten Triaminotriphenylfarbstoffen zu gelangen. Diese Synthesen seien als Chlorkohlenoxydsynthesen (Ketonsynthesen) zusammengefaßt.

Trotzdem diese Synthesen fast durchgängig sehr glatt, häufig mit fast theoretischer Farbstoffausbeute verlaufen, haben sie einige der älteren empirischen Verfahren nicht zu verdrängen vermocht, die bei geringerer Ausbeute den Vorzug der einfacheren Ausführung besitzen und oft wertvolle Nebenprodukte liefern, wie

Phosphin (Bd. VIII, 358), Canelle OF (Bd. III, 85), Cerise (Bd. III, 164). Es gilt dies auch heute noch für die Gewinnung von Fuchsin und einigen seiner Derivate: Spritblau, Alkali- und Wasserblau sowie Methylviolett aus Dimethylanilin, deren technische Darstellungsverfahren den synthetischen Methoden vorangestellt seien.

Fuchsin, die daraus gewonnenen N-Arylderivate und Methylviolett.

Über die technische Gewinnung von Fuchsin nach dem COUPIERschen Nitrobenzolverfahren, das das Arsensäureverfahren trotz dessen etwas besserer Ausbeute vollständig verdrängt hat, vgl. Bd. V, 436. In dem Handelsfarbstoff überwiegt meist, dem o-Toluidingehalt der Schmelze entsprechend, das o-Methylfuchsin der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_3Cl+4\,H_2O$; doch gelingt auch die Darstellung von sog. p-Fuchsin, $C_{19}H_{18}N_3Cl+4\,H_2O$ (für feinere Spritblaumarken) durch Verschmelzen eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol und p-Toluidin. Die Darstellung des letzteren durch Ersatz des Anilins und Toluidins in der Schmelze durch Diaminodiphenylmethan (aus Anilin und Formaldehyd) nach *D. R. P.* 61146 hat sich nicht als technisch besonders vorteilhaft erwiesen, ebensowenig wie die Synthese des p-Rosanilins durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit 2 *Mol.* Anilin, Reduktion des Nitrodiaminotriphenylmethans zu p-Leukanilin und Oxydation (*D. R. P.* 16750).

Dagegen findet das erstere Verfahren, Anwendung des COUPIER-Prozesses auf Diamino-di-o-tolylmethan (aus o-Toluidin und Formaldehyd) + o-Toluidin + o-Nitrotoluol, praktische Verwendung zur Darstellung des blaustichigeren, leichter löslichen Neufuchsins, $C_{22}H_{24}N_3Cl$ (HOMOLKA 1889; *D. R. P.* 59775; Bd. VIII, 104), ebenso die Aldehydsynthese, ausgehend vom p-Aminobenzaldehyd (Kondensation mit 2 *Mol.* Anilin und Oxydation mit Braunstein), für reines p-Rosanilin und damit für besonders reine Anilinblau und Betaminblau (*D. R. P.* 16710).

Fuchsin und Neufuchsin werden als solche trotz ihrer geringen Lichtechtheit in großen Mengen in der Färberei verwendet, ebenso die aus ihnen durch Sulfurierung gewonnenen Di- und Trisulfosäuren, Fuchsin S (Bd. V, 437). p-Fuchsin und Fuchsin dienen außerdem als Ausgangsmaterial für die Darstellung verschiedener mehr oder weniger blauer Phenylderivate, wofür sie zunächst (durch Kalkmilch) in die entsprechenden farblosen Farbbasen p-Rosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$, und Rosanilin, $C_{20}H_{21}N_3O$, übergeführt werden. Durch längeres Kochen mit überschüssigem Anilin, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Benzoesäure, werden nacheinander Wasserstoffatome der NH_2-Gruppen (unter NH_3-Abspaltung) durch Phenyl ersetzt, u. zw. liefert p-Rosanilin schließlich das grünstichig blaue Triphenylfuchsin (kenntlich an seinem charakteristisch krystallisierenden Pikrat), Rosanilin als Endprodukt dagegen (wegen des sterischen Schutzes einer NH_2-Gruppe durch o-ständiges Methyl) nur ein etwas röteres Diphenylderivat, während die Base des Neufuchsins sich nur schwer phenylieren läßt.

Über die Darstellung der verschiedenen Marken der wasserunlöslichen, aber alkohollöslichen sog. Anilinblau, Diphenylaminblau (Bd. III, 699), Spritblau vgl. Blau (Bd. II, 397). In der Textilfärberei wegen ihrer Schwerlöslichkeit gegenwärtig nur von untergeordneter Bedeutung, werden sie hauptsächlich durch mehr oder weniger energisches Sulfurieren in wasserlösliche Mono-, Di- und Trisulfosäuren übergeführt, wobei die Nuance kaum eine Veränderung erfährt. Die sulfurierten Farbstoffe kommen als Alkaliblau (Bd. I, 212), Lichtblau (Bd. VII, 353), Marineblau B (Bd. II, 160), Methylalkaliblau (Bd. VII, 550), Bavariablau AE (Bd. II, 160) (Monosulfosäuren), Wasserblau und Methylblau (Di- und Trisulfosäuren) u. a. m. in den Handel.

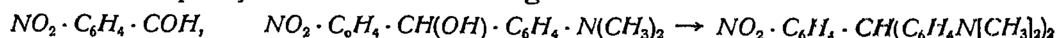
Eine ähnliche Verwendung, wie diese Blau, finden auch die grünstichigblauen Sulfosäuren des (mit β-Naphthylamin) trinaphthylierten p-Rosanilins, Betaminblau 8B (Bd. II, 302), Brillantreinblau 5G (Bd. II, 665). Sie sind die lichtechtesten Triphenylmethanfarbstoffe und färben wie obige auch Baumwolle.

Der Ersatz der Aminowasserstoffatome des Fuchsins durch Alkyl- statt durch Phenylgruppen modifiziert die Nuance nicht in demselben Maße. Die Farbstoffe sind je nach der Zahl der Alkylgruppen rotviolett bis violettblau (beim Hexamethylfuchsin, Krystallviolett) und ihrer größeren Basizität und dem geringeren Molekulargewicht entsprechend durchgängig wasserlösliche Salze. Das zuerst von A. W. HOFMANN aufgefundene Alkylierungsverfahren mit Jod- oder Bromalkylen wurde aufgegeben, als es LAUTH 1861 gelang, Dimethylanilin in einer Operation mit guter Ausbeute durch Oxydationsmittel in violette, jetzt meist als Methylviolett bezeichnete Farbstoffe überzuführen. Chemisch sind die Bildungsvorgänge so aufzufassen, daß durch das Oxydationsmittel Methylgruppen des Dimethylanilins als Formaldehyd abgespalten werden. Dieser bewirkt zunächst die Entstehung methylierter Diaminodiphenylmethane, aus denen sich durch weitere Oxydation Benzhydrole bilden, die bei weiterer Kondensation mit einem dritten Mol Dimethylanilin (und Oxydation) in methylierte Fuchsine übergehen. Diese sind ein Gemisch von Tetra-, Penta- und Hexamethylfuchsin, bei dem das Pentamethylderivat den Hauptbestandteil bildet. Sie sind als Methylviolett B (Bd. **VII**, 553), Gentianaviolett (Bd. **V**, 603), Dahlia (Bd. **III**, 520) im Handel. Rötere und blauere Marken sind meist Stellungen z. B. mit Fuchsin, Krystallviolett u. a. m.

Durch erschöpfende Methylierung von Methylviolett B mit Chlormethyl in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali im Autoklaven entsteht über die Hexamethylverbindung dessen grünes Chlormethylat, Methylgrün, Lichtgrün, heute fast vollkommen durch das billigere, allerdings etwas lichtunechtere Malachitgrün ersetzt. Ebenso wird das durch Einwirkung von Benzylchlorid und Soda auf Methylviolett in alkoholischer Lösung erhältliche Benzylviolett 7B wohl kaum mehr dargestellt.

Benzaldehydsynthesen. Nachdem schon vorher von A. BAEYER die Kondensationsfähigkeit aliphatischer und aromatischer Aldehyde mit Phenolen zu Di- und Triphenylmethanderivaten festgestellt war, gelang es 1877 O. FISCHER, Benzaldehyd mit 2 Mol Dimethylanilin in glatter Reaktion zu Tetramethyldiaminotriphenylmethan zu vereinigen und letzteres durch Oxydationsmittel in einen wertvollen grünen Farbstoff überzuführen. (Der gleiche Farbstoff wurde bald darauf von DOEBNER aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin gewonnen; doch erwies sich dieses Darstellungsverfahren nicht als konkurrenzfähig.) Sehr bald ergab es sich, daß die Reaktion ausgedehnt werden kann auf zahlreiche Substitutionsprodukte des Benzaldehyds einerseits, auf andere tertiäre, sekundäre und primäre aromatische Basen andererseits. Um mit fast quantitativer Ausbeute zu den entsprechend substituierten Triphenylmethanderivaten zu gelangen, genügt in den meisten Fällen ein mehrstündiges Erhitzen der beiden Komponenten mit etwas Mineralsäure als Kondensationsmittel.

Die Kondensation geht in 2 Phasen vor sich, die aber meist nicht auseinandergehalten werden; zwei Moleküle vereinigen sich zunächst zu einem Benzhydrol, das sich unter den technischen Versuchsbedingungen mit einem zweiten *Mol.* einer Base zum Triphenylmethanderivat vereinigt:



$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COH, \quad NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4N[CH_3]_2)_2$$

(*D. R. P.* 45806, 73147). Zur Verwendung gelangten bisher von substituierten Benzaldehyden (vgl. Bd. **II**, 206): 2-Chlorbenzaldehyd, 3-Chlorbenzaldehyd, 2,5-Dichlorbenzaldehyd, 3-Oxybenzaldehyd bzw. dessen 4,6-Disulfosäure, 3-Nitrobenzaldehyd, 2-Sulfobenzaldehyd, 2,4-Disulfobenzaldehyd, 4,6-Disulfo-3-methylbenzaldehyd, 3-Aminobenzaldehyd, 4-Aminobenzaldehyd, 4-Dimethyl- und 4-Diäthylaminobenzaldehyd; von aromatischen Basen: Dimethylanilin, Diäthylanilin, Äthyl(Methyl-)benzylanilin bzw. dessen Sulfosäuren (Bd. **I**, 473), Monoäthyl(methyl-)-o-toluidin (Bd. **X**, 37), Dimethyl-m-toluidin, Äthylbenzyl-m-toluidin und dessen Sulfosäure (Bd. **X**, 39, 47).

Ebenso einfach und glatt wie die Darstellung der Triphenylmethanderivate (Leukoverbindungen) aus diesen Komponenten erfolgt deren Oxydation zu Farb-

stoffen. In der Technik benutzt man hierzu meist Bleisuperoxyd, das in feiner Verteilung bei 0° in die wässerige Lösung bei Gegenwart von 2 *Mol.* Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure oder Gemischen eingerührt wird. Oft wird auch Natrium- oder Kaliumbichromat zusammen mit Oxalsäure und Schwefelsäure verwendet, seltener Braunstein, Ferrichlorid, Chlorat, Chloranil u. a. m. Die Wahl des Oxydationsmittels richtet sich nach der Ausbeute, die man möglichst quantitativ zu erhalten sucht. Bei dieser Gleichmäßigkeit der Darstellungsmethoden ist es ausreichend, die wichtigsten Handelsfarbstoffe durch ihre Komponenten zu charakterisieren.

Farbstoffe der Malachitgrünreihe: Benzaldehyd und Dimethylanilin: Malachitgrün (Bd. VII, 438), Chinagrün (Bd. III, 196). Benzaldehyd u. Diäthylanilin: Brillantgrün (Bd. II, 662), Diamantgrün (Bd. III, 645). — o-Chlorbenzaldehyd und Dimethylanilin: Setoglaucin (Bd. IX, 422), Rhodulinblau 6 G (Bd. VIII, 729). — o-Chlorbenzaldehyd und Monoäthyl-o-toluidin: Setocyanin (Bd. IX, 422). — 2,5-Dichlorbenzaldehyd und Dimethylanilin: Neusolidgrün 3B (Bd. VIII, 106). — 2,5-Dichlorbenzaldehyd und Monoäthyl-o-toluidin: Firnblau.

Durch Sulfurieren von Malachitgrün bzw. dessen Leukobase kann man nur eine Sulfogruppe (in die p-Stellung zum Methankohlenstoff) einführen, und der entstehende Säurefarbstoff besitzt eine für die Wollfärberei ungenügende Löslichkeit. Man bedient sich deshalb hier, wie in der Gruppe des Säurevioletts, des Kunstgriffs, von *N*-Benzylderivaten auszugehen, die sich in der Benzylgruppe leicht sulfurieren lassen, oder verwendet statt Äthyl- oder Methylbenzylanilin schon deren Sulfosäuren zur Kondensation mit Benzaldehyden.

Benzaldehyd und Methylbenzylanilin, trisulfuriert und oxydiert: Lichtgrün SF bläulich, Säuregrün. — Benzaldehyd und Äthylbenzylanilin, trisulfuriert und oxydiert: Lichtgrün SF gelblich (Bd. VII, 353), Echtlichtgrün SFX (Bd. IV, 101). — Benzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure: Guineagrün B (Bd. VI, 91). — o-Chlorbenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure: Erioviridin B (Bd. IV, 615), Benzylgrün B (Bd. II, 289), Brillantwalkgrün B (Bd. II, 667), Brillantsäuregrün 6B (Bd. II, 666).

Eine besondere Gruppe bilden unter diesen Säurefarbstoffen die stark blaustichigen bis blauen Derivate, welche eine Sulfogruppe in der o-Stellung zum Methankohlenstoff enthalten und infolgedessen gegen Alkalien beständig sind (s. o.). Hierher gehören die verschiedenen wichtigen Marken von Patentblau aus m-Oxybenzaldehyd und Diäthyl- bzw. Äthylbenzylanilin oder Äthyl-o-toluidin, mit nachträglichem Sulfurieren der Leukoverbindungen, wobei 2 Sulfogruppen in die o- und p-Stellung zum Methankohlenstoff eintreten, ebenso die Erioglaucine aus o-Sulfobenzaldehyd und die Xylenblau aus 2,4-Disulfobenzaldehyd. 3-Oxybenzaldehyd und Diäthylanilin, disulfuriert und oxydiert: Patentblau V (Bd. VIII, 303), Brillantsäureblau V (Bd. II, 666). — 3-Oxybenzaldehyd und Äthylbenzylanilin, disulfuriert und oxydiert: Patentblau A, Brillantsäureblau A. — 3-Oxybenzaldehyd und Monoäthyl-o-toluidin, disulfuriert und oxydiert: Brillantsäureblau FF (Bd. II, 666), Cyanol FF (Bd. III, 468). (Die analogen Farbstoffe lassen sich auch darstellen ausgehend vom m-Nitro- oder m-Aminobenzaldehyd). — Benzaldehyd-2-sulfosäure und Äthylbenzylanilinsulfosäure: Erioglaucin A (Bd. IV, 615), ähnlich Erioglaucin extra. — Benzaldehyd-2,4-disulfosäure und Diäthylanilin: Xylenblau VS, V (Bd. X, 558), Erioglaucin supra (Bd. IV, 615). — Benzaldehyd-2,4-disulfosäure und Äthylbenzylanilin: Xylenblau A, AS (Bd. X, 558), Erioglaucin X (Bd. IV, 615). — Benzaldehyd-2,4-disulfosäure und Monoäthyl-o-toluidin: Xylencyanol FF (Bd. X, 558). — Über die Darstellung von analogen o-Sulfotriphenylmethanfarbstoffen s. auch Benzhydrolsynthesen.

Etwas komplizierter gestaltet sich die Einführung von Sulfogruppen im Echtgrün bläulich, CR (Bd. IV, 101). 3-Nitrobenzaldehyd wird mit Dimethylanilin kondensiert, die Leukoverbindung reduziert, dibenzyliert, sulfuriert und oxydiert.

Farbstoffe der Fuchsinreihe. Verwendet man bei vorstehenden Synthesen p-Amino- bzw. p-Dialkylaminobenzaldehyde und dessen Halogen- und Sulfoderivate, die technisch noch einfach zugänglich sind, so gelangt man zu violetten bis reinblauen Farbstoffen. Obwohl im allgemeinen die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, ausgehend von Aldehyden, die vorteilhafteste ist, werden doch solche p,p,p-Triaminotriphenylmethanderivate meist nach anderen Methoden dargestellt. Nur wenige sind darum wichtig.

4-Aminobenzaldehyd und Anilin: p-Fuchsin (s. S. 177). 4-Dimethylaminobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure: Säureviolett 6B (auch nach der Hydrolsynthese darstellbar). — 4-Diäthylaminobenzaldehyd und Äthylbenzyl-m-toluidin-sulfosäure: Brillantwollblau FFR (Bd. II, 667), *D. R. P.* 125 134. Ähnlich Parme (Bd. VIII, 303).

Benzhydrolsynthesen. Für die technische Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen nach dieser Methode kommen die Alkyl-, Aralkyl- und Arylderivate des p,p'-Diaminobenzhydrols zur Verwendung, welche sowohl durch Reduktion der entsprechenden Benzophenone, bequemer aber durch Oxydation der Diphenylmethanderivate gewonnen werden (Bd. II, 284). Diese Benzhydrole sind meist unbeständig; nur das Tetramethyl- und das Tetraäthylderivat werden in fester Form hergestellt, andere, namentlich die sulfurierten Verbindungen, müssen in Lösung verarbeitet werden. Ihre Kondensationsfähigkeit ist äußerst groß; sie erfolgt leicht schon in verdünnt wässeriger Lösung bei Gegenwart von etwas Mineralsäure mit aromatischen Basen, bei Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure sogar mit Kohlenwasserstoffen, deren Nitro-, Sulfo- und Carboxylderivaten. Die erhaltenen Leukoverbindungen werden durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt, wie auf S. 179 beschrieben.

Man unterscheidet prinzipiell 2 verschiedene Arbeitsmethoden:

a) Farbstoffe aus Tetramethyl(Tetraäthyl-)diaminobenzhydrol. Die Verwendbarkeit des Hydrols in fester Form erlaubt ein Arbeiten in *konz.* Schwefelsäure (Alkohol, Essigsäure).

Tetramethyldiaminobenzhydrol und p-Nitrotoluol: Türkisblau G (Bd. X, 232). — Tetramethyldiaminobenzhydrol und Äthylbenzylanilindisulfosäure: Echtsäureviolett 10 B (Bd. IV, 103). — Tetraäthyldiaminobenzhydrol und 2,7-Naphthalindisulfosäure: Naphthalingrün V (Bd. VII, 855), Alkaliechtgrün 3G (Bd. I, 213), Eriogrün B (Bd. IV, 615). — Tetramethyldiaminobenzhydrol und 1,5-Naphthylaminsulfosäure, Ersatz der NH_2-Gruppe durch SO_3H und Oxydation: Neupatentblau B, 4B (*D. R. P.* 97286). — Tetramethyldiaminobenzhydrol und 2-Naphthol-6,8-disulfosäure: Wollgrün S (Bd. X, 556). — Tetramethyldiaminobenzhydrol und β-Naphthol, sulfuriert: Cyanolgrün B (Bd. III, 469). — Tetramethyldiaminobenzhydrol und 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure: Echtsäureblau B (Bd. IV, 102).

b) Farbstoffe aus Diaminobenzhydrolsulfosäuren. Die Unbeständigkeit dieser Hydrole bedingt ein Arbeiten in verdünnt wässeriger Lösung. Man geht von den Methansulfosäuren aus; sie werden nach dem Verfahren von A. WEINBERG mit dem für die beiden Oxydationsstufen notwendigen Oxydationsmittel, meist Bichromat, mit Mineralsäure und der zu kondensierenden Komponente bei niederer Temperatur versetzt; im Verlaufe einiger Stunden bis einiger Tage bildet sich der Farbstoff. Man kann die analogen Farbstoffe auch nach T. SANDMEYER in 2 Stufen herstellen. Zuerst wird die Methansulfosäure mit Bleisuperoxyd zum Hydrol oxydiert (0°), dann bei höherer Temperatur zur Leukoverbindung kondensiert und bei 0° zum Farbstoff oxydiert. Die WEINBERGsche Methode ist einfacher und wird meist ausgeführt, die SANDMEYERsche ist allgemeiner anwendbar und dient da, wo erstere versagt (s. u.), vgl. Bd. V, 429. Folgende Farbstoffe sind wichtig: Dimethyldibenzyldiaminodiphenylmethandisulfosäure (Kondensationsprodukt von Formaldehyd und 2 *Mol.* Methylbenzylanilinsulfosäure) und Dimethylanilin, mit verdünnter Chromsäure oxydiert: Säureviolett 5B (Bd. IX, 106), Benzylviolett 5BN (Bd. II, 228).

— Diäthyldibenzyldiaminodiphenylmethandisulfosäure und Diäthylanilin: Säureviolett 6B (Bd. IX, 106), Formylviolett S4B (Bd. V, 429), Guineaviolett 4B, S4B (Bd. VI, 91). — Dimethyldibenzyldiaminodiphenylmethandisulfosäure und Monoäthyl-o-toluidin: Säureviolett RN (Bd. IX, 106). — Dimethyldibenzyldiaminodiphenylmethandisulfosäure und Dimethyl-m-toluidin: Säurereinblau R (Bd. IX, 105). — Diphenyldiaminodiphenylmethandisulfosäure (aus Diphenylaminsulfosäure und Formaldehyd) und Diphenylaminsulfosäure: Helvetiablau (Bd. VI, 133). — Tetramethyldiaminodiphenylmethan-o-sulfosäure, (oxydiert zum Hydrol, kondensiert mit) Äthylbenzylanilinsulfosäure und oxydiert: Eriocyanin A (Bd. IV, 615).

Nach dem Hydrolverfahren werden ferner dargestellt: Chromgrün, -violett, -blau und Chrombordeau durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Benzoesäure, Salicylsäure, 1,2-Oxynaphthoesäure, Aminosalicylsäure. Solche Beizenfarbstoffe haben kaum mehr Bedeutung. Das gleiche gilt für das Kondensationsprodukt Hydrol und Dinitrodiphenylaminsulfosäure, Agalmagrün, und für die früher verwendeten Azotriphenylmethanfarbstoffe, Azogrün, Brillantchromgrün (*D. R. P.* 58573) u. a. m.

Chlorkohlenoxydsynthesen. Ketonsynthesen. Die Verwendung von Chlorkohlenoxyd für Triphenylmethanfarbstoffsynthesen basiert auf den Arbeiten von H. CARO und KERN (1882) und beruht auf der Umsetzung von Chlorkohlenoxyd mit tertiären aromatischen Basen, die in 3 auch technisch voneinander trennbaren Phasen verläuft. Sind A, B und C tertiäre Basen (wie Dimethyl[Diäthyl-]anilin, Methyldiphenylamin u. a.), so entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in der Kälte zunächst ein p-Carbonsäurechlorid (z. B. p-Dimethylaminobenzoylchlorid $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$); dieses setzt sich in der Wärme mit einem zweiten *Mol.* einer tertiären Base zu einem Benzophenonderivat um (z. B. Tetramethyldiaminobenzophenon, d. i. sog. MICHLERsches Keton: $[CH_3]_2N \cdot C_6H_4 - CO - C_6H_4 \cdot N[CH_3]_2$); die Einfügung eines dritten *Mol.* erfolgt erst bei Anwesenheit eines Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, oder nach Überführung des Benzophenonderivats in ein Benzophenonchlorid, $([CH_3]_2N \cdot C_6H_4)_2CCl_2$, mittels Chlorphosphors, Phosphoroxychlorids oder analog wirkender Chloride, aus dem mit einer tertiären (oder auch sekundären) Base (wie Äthyl- oder Phenylnaphthylamin) direkt Farbstoffsalze entstehen. Letztere können auch aus Benzoylchloriden, 2 *Mol.* einer Base und Aluminiumchlorid erhalten werden.

Durch diese Reaktionen ist die Möglichkeit gegeben, zahlreiche hexa- (und penta-) alkylierte bzw. arylierte Triaminotriphenylmethanfarbstoffe herzustellen, die sowohl symmetrisch nach dem Typus: $\genfrac{}{}{0pt}{}{A}{A}\!\!>C = ACl$, z. B. wie Hexamethylfuchsin, wie unsymmetrisch: $\genfrac{}{}{0pt}{}{A}{B}\!\!>C = ACl$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{B}{B}\!\!>C = ACl$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{B}{C}\!\!>C = ACl$ aufgebaut sein können.

Nach der Einführung des Formaldehyds in die Farbenchemie und den dadurch ermöglichten bequemeren Benzhydrolsynthesen, durch die man häufig zu den gleichen Farbstoffen gelangen kann, haben die Phosgenverfahren an Interesse verloren und kommen gegenwärtig nur noch in Spezialfällen zur Verwendung. Man benutzt dabei fast ausschließlich Tetramethyl(äthyl-)diaminobenzophenon als Ausgangsmaterial und führt die Farbstoffbildung durch Erhitzen mit einem *Mol.* einer (sekundären) Base der Benzol- oder Naphthalinreihe mit Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel und etwas Toluol als Lösungs- und Verdünnungsmittel durch. Die Farbstoffe sind fast durchgängig noch wasserlöslich, von violetter, blauvioletter bis blauer Nuance, basisch und können durch Sulfurieren in saure Farbstoffe übergeführt werden. Die wichtigsten sind folgende:

Tetramethyldiaminobenzophenon und Dimethylanilin: Krystallviolett (Bd. VI, 833), Methylviolett 5BO (Bd. VII, 553). — Tetramethyldiaminobenzophenon und Äthyl-α-naphthylamin: Viktoriablau R (Bd. X, 282), Neuviktoriablau B (Bd. VIII, 107). — Tetramethyldiaminobenzophenon und Phenyl-α-naphthylamin: Viktoriablau B. — Tetramethyldiaminobenzophenon und p-Tolyl-α-naphthylamin: Nacht-

blau (Bd. VII, 776), sulfuriert Wollblau R. — Tetramethyldiaminobenzophenon und Methylbenzylanilin sulfuriert: Säureviolett 4BN (Bd. IX, 106). — Tetramethyldiaminobenzophenon und Methyldiphenylamin sulfuriert: Alkaliviolett R, 6B (Bd. I, 214). — Tetramethyldiaminobenzophenon und 4'-Methyl-3-äthoxydiphenylamin (aus p-Toluidin und Resorcin, äthyliert) sulfuriert: Säureviolett 6BN (Bd. IX, 106).

Läßt man Phosgen in Gegenwart von Chlorzink auf Diäthylanilin einwirken, so entsteht direkt Äthylviolett (Bd. I, 760), ohne daß faßbare Zwischenstufen gebildet werden.

Neben diesen 3 wichtigen Synthesen für Triphenylmethanfarbstoffe sind noch eine große Zahl anderer bekanntgeworden, z. B. Synthesen mit Benzoylchlorid (*D. R. P.* 34463), Säureamid (*D. R. P.* 41751, 44077), Thioketon (*D. R. P.* 128660), Leukauramin (*D. R. P.* 68144), Auramin (*D. R. P.* 128660) u. a. m. Sie haben keine Bedeutung. Dagegen hat die DOEBNERsche Darstellungsmethode mit Benzotrichlorid (*D. R. P.* 4322, 18959) sowie die HEUMANNsche mit Tetrachlorkohlenstoff (*D. R. P.* 66511) eine beschränkte Verwendung gefunden.

Interessant und technisch wichtig ist die in den letzten Jahren gemachte Beobachtung, daß Triphenylmethanfarbstoffe der p,p-Diaminoreihe, die im dritten Benzolkern einen p-Substituenten, wie SO_3H, NO_2, Cl, O-Alkyl, aber keinen o-Substituenten haben, sich mit aromatischen Aminen arylieren lassen unter Ersatz der p-ständigen Gruppe. Die Nuance ändert sich dabei von Grün zu reinem Blau; die Echtheitseigenschaften sind ausgezeichnet. So entsteht aus dem Lichtgrün SF gelblich (s. S. 179) durch Arylieren mit p-Phenetidin und etwas Salzsäure bei 130° das schöne Brillantindocyanin 6 B, aus dem Säuregrün aus Äthylbenzyl-m-toluidin Brillantindocyanin G (*Friedländer* **16**, 806/7).

Triphenylmethanfarbstoffe der Aurinreihe. Die den Aminotriphenylmethanfarbstoffen entsprechenden Di- und Trioxyderivate zeigen in alkalischer Lösung fast die gleichen Absorptionsspektren wie DOEBNERsches Violett und p-Fuchsin; auch koloristisch und konstitutionell sind Analogien vorhanden. Das p,p-Dioxyderivat, Benzaurin (DOEBNER, *B.* **12**, 1467; **22**, 1944), sowie das Trioxyderivat, Rosolsäure, Korallin (Bd. VI, 770), sind färberisch wertlos infolge der Farbänderungen mit Alkalien von Gelb zu Rot; sie werden als Indicatoren verwendet. Erst durch Einführung von zu den *OH*-Gruppen o-ständigen Carboxylgruppen (SANDMEYER) erhalten solche Farbstoffe Beizencharakter und damit technische Bedeutung. Für ihre Darstellung kondensiert man 2 *Mol.* Salicylsäure (o-Kresotinsäure) mit Formaldehyd in *konz.* Schwefelsäure bei tiefer Temperatur zum Methanderivat und fügt ein drittes *Mol.* Oxycarbonsäure sowie Nitrosylschwefelsäure hinzu; über Oxydation zum Hydrol, Kondensation und Oxydation bildet sich der Farbstoff (*Geigy, D. R. P.* 49970). Andere Oxydationsmittel als nitrose Schwefelsäure versagen.

Im Handel sind: Chromviolett, CG (Bd. III, 399) aus 3 *Mol.* Salicylsäure und *HCOH*. — Eriochromgeranol R, 3 *Mol.* o-Kresotinsäure und *HCOH*. — Chromviolett CB, C3B (Bd. III, 399) aus 2 *Mol.* Salicylsäureamid, 1 *Mol.* Oxycarbonsäure und *HCOH* (*D. R. P.* 370468, 382428).

Weit wichtigere Farbstoffe werden aber erhalten, wenn man o-substituierte Aldehyde mit 2 *Mol.* Oxycarbonsäure kondensiert (in *konz.* Schwefelsäure) und direkt mit Nitrosylschwefelsäure oxydiert (CONZETTI, *Geigy, D. R. P.* 189938, 198909). Ihre sauren Färbungen sind rot, wertlos; sie geben aber beim Nachchromieren violettblaue bis blaue Nuancen von ausgezeichneter Wasch- und Walkechtheit und mittlerer Lichtechtheit und einer Reinheit, die von anderen Chromfarbstoffen bei weitem nicht erreicht wird.

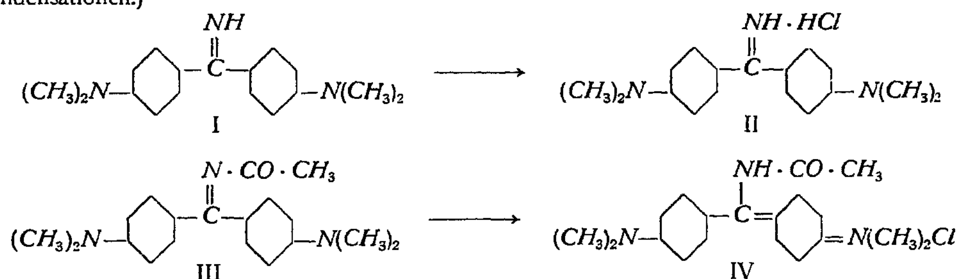
Eriochromazurol B (Bd. IV, 614), 2,6-Dichlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure. — Eriochromcyanin R (Bd. IV, 614), o-Sulfobenzaldehyd und o-Kresotinsäure. — Chromalblau G (Bd. III, 385), Nitro-o-chlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure. — Chromazurol S (Bd. III, 385), Sulfo-o-chlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure. — Ähnliche Farbstoffe sind Chromoxanazurol BD, Chromoxanrein-

blau B, Radiochromblau B, Chromoxanbrillantviolett BD, Eriochrombrillantviolett B (Bd. III, 400).

Verwendet man an Stelle von Salicylsäure u. s. w. 2 oder 3 *Mol.* 1,2-Oxynaphthoesäure, so lassen sich die erhaltenen Leukoverbindungen weder mit Nitrosylschwefelsäure noch mit anderen Oxydationsmitteln oxydieren. *Ciba* hat nun die interessante Entdeckung gemacht, daß derartige Farbstoffe glatt dargestellt werden können mit Benzotrichlorid bzw. Tetrachlorkohlenstoff in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver. So entsteht Naphthochromblau BN (Bd. VII, 857) aus Tetrachlorkohlenstoff und 3 *Mol.* 1,2-Oxynaphthoesäure. — Naphthochromgrün G (Bd. VII, 857) aus Benzotrichlorid und 2 *Mol.* 1,2-Oxynaphthoesäure. — Farbstoffe der Dioxydicarboxytriphenylmethanreihe, die im dritten Benzolkern eine p-ständige SO_3H-, NO_2-Gruppe oder Halogen, aber keinen o-Substituenten, enthalten, lassen sich ebenfalls mit aromatischen Basen arylieren (vgl. S. 182). Hierher gehört Chromoxanrotviolett R (Bd. III, 400; *D. R. P.* 287 003, 292 998).

Diphenylmethanfarbstoffe. Nur 2 Farbstoffe dieser Reihe werden technisch hergestellt, Auramin O und G (Bd. I, 805, 806). Sie werden erhalten aus Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLERS Keton) durch Schmelzen mit Salmiak und Zinkchlorid (CARO und KERN) oder heute ganz allgemein nach SANDMEYER aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan bzw. der Methanbase aus Monoäthyl-o-toluidin (Auramin G) durch Erhitzen mit Schwefel und Einleiten von trockenem Ammoniak. Nach der ersten Methode bildet sich direkt das Farbsalz, nach der zweiten die Farbstoffbase.

Die Auraminbase ist unzweifelhaft als Ketimid aufzufassen I, das mit Säure ein intensiv gelb gefärbtes Salz II liefert, im Gegensatz zu dem aus dem hellgelben Acetylderivat III erhältlichen violettblauen, sicher chinoiden Farbstoffsalz IV oder dem aus Tetramethyldiaminobenzhydrol durch Lösen in Essigsäure sich bildenden blauen Farbstoff. (Letztere Reaktion dient als Probe bei Hydrolkondensationen.)

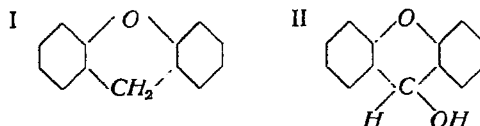


Nach L. SEMPER (*A.* 381, 234) wird die Auraminformel II den Eigenschaften und Reaktionen dieser Farbstoffe absolut gerecht.

Aus Auramin und dessen Leukoverbindung lassen sich durch Kondensation mit aromatischen tertiären Aminen, mit Oxycarbonsäuren, wie bereits erwähnt (S. 182), Triphenylmethanfarbstoffe darstellen, was leicht erklärlich, da aus ersterem das Keton, aus letzterem das Benzhydrol zurückgebildet wird.

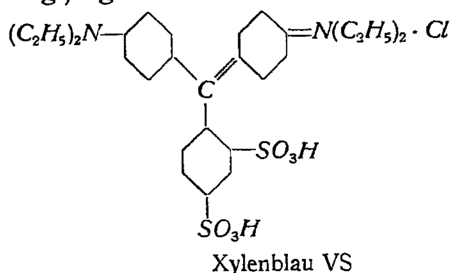
Man war bestrebt, diese kleine aber wichtige Farbstoffgruppe zu erweitern, doch hatten weder Phenyl- noch Naphthylauramine u. a. m. ihrer Unechtheiten wegen praktisches Interesse.

Phthaleinfarbstoffe oder Xanthenfarbstoffe (Pyronfarbstoffe). Unter diesen Bezeichnungen faßt man die Farbstoffgruppen: Pyronine, Rosamine und Phthaleine zusammen, da sie als farbige Derivate der Phthalsäure oder besser noch des Xanthens I bzw. Xanthhydrols II aufzufassen sind.

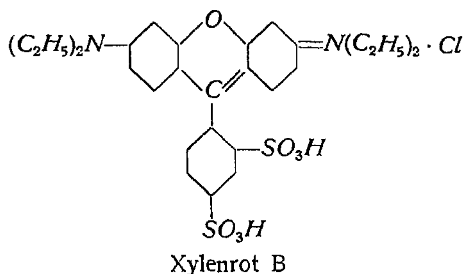


Sie stehen in nahen Beziehungen zu den Triphenylmethanfarbstoffen und unterscheiden sich von diesen nur durch ein Brückensauerstoffatom bzw. durch den dadurch gebildeten Pyronring. Auch hier müssen mindestens 2 p-Stellungen

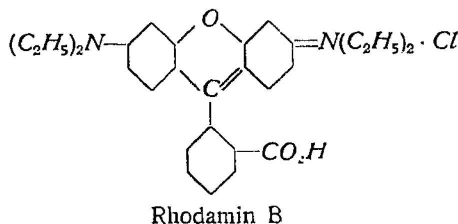
zum Methankohlenstoff durch NH_2 (NR_2) oder OH ersetzt sein; denn nur dadurch wird eine gewisse Ungesättigtheit im Molekül und damit der Farbstoffcharakter bedingt, vgl.:



Xylenblau VS



Xylenrot B



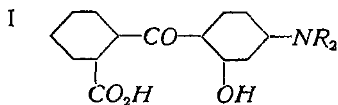
Rhodamin B

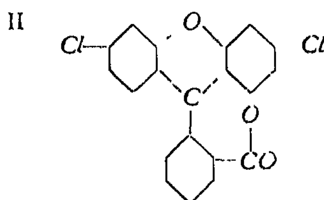
Diese Farbstoffe bilden das Bindeglied zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den in der Natur vorkommenden Xanthonfarbstoffen, vgl. Bd. V, 114.

Die Entdeckung dieser Farbstoffgruppe machte A. BAEYER 1871. Er kondensierte Phthalsäureanhydrid mit Resorcin (Phenol) und erhielt Fluorescein (Phthalein). Eine technische Verwendung dieser neuen Körper gelang aber erst CARO (1874), der durch Bromierung eines von BAEYER erhaltenen Fluoresceinpräparates die wichtigen Eosine darstellte. Nach einigen Jahren wurde von M. CÉRÉSOLE (1887) Resorcin durch m-Aminophenol bzw. Alkylderivate ersetzt und damit die noch heute zu den größten Produkten zählenden Rhodamine gefunden, die BOEDECKER (1888) mit den entsprechenden phenylierten Derivaten, den Violaminen, ergänzte. Die Verwendung von m-Aminophenolen in der Diphenylmethanreihe führte BENDER (1889) zu den Pyroninen. Einen gewissen Abschluß bildete das nach der Aldehydsynthese mit Benzaldehyd-2,4-disulfosäure dargestellte Xylenrot B (STEINER 1908).

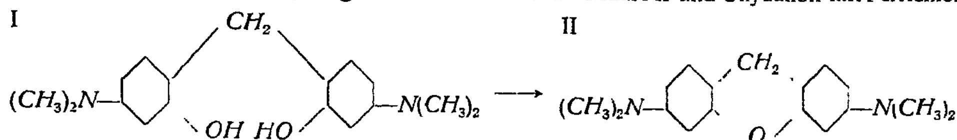
Konstitution. Die Xanthenfarbstoffe gleichen in ihren chemischen und färberischen Eigenschaften ganz den Triphenylmethanfarbstoffen, erwartungsgemäß werden auch ihre Konstitutionen identisch sein. Damit kommen wir zur gleichen Streitfrage, wie sie auf S. 174 erörtert, die nur noch durch die namentlich von F. KEHRMANN vertretene o-chinoide Formulierung, Oxoniumform, erweitert wird (vgl. *B.* **41**, 3440; **42**, 870, **54**, 657; ferner D. S. PRATT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 198; **41**, 1289).

Darstellung. Die praktischen Darstellungsmethoden der Xanthenfarbstoffe sind bei gegebenen Ausgangsmateralien einfach. Man kondensiert Aldehyde (Formaldehyd, Benzaldehyd) mit alkylierten m-Aminophenolen, schließt den Pyronring und oxydiert (Pyronine, Rosamine), oder man verschmilzt Phthalsäure mit m-Aminophenolen, Resorcin und deren Derivaten (Rhodamine, Eosine). Als Umgehungsverfahren wurden 2 weitere Synthesen gefunden, die für einige wenige Farbstoffe in der Folge sich als brauchbar erwiesen. Sie benutzen als Ausgangsmaterial erstens das Monokondensationsprodukt von Phthalsäure und m-Aminophenol, die Benzoylbenzoesäure I, das mit einem weiteren gleichen oder verschiedenen Molekül m-Aminophenol kondensiert wird, oder zweitens das von BAEYER dargestellte Fluoresceinchlorid II, das mit aliphatischen und aromatischen Aminen zur Reaktion gebracht wird.





Die *Pyronine* bilden eine kleine, technisch kaum mehr wichtige Gruppe der Xanthenfarbstoffe. Sie werden erhalten durch Kondensation von Formaldehyd mit 2 *Mol.* Dialkyl-m-aminophenol zu der farblosen Diphenylmethanbase I, Ringschluß mit *konz.* Schwefelsäure II und Oxydation mit Ferrichlorid.

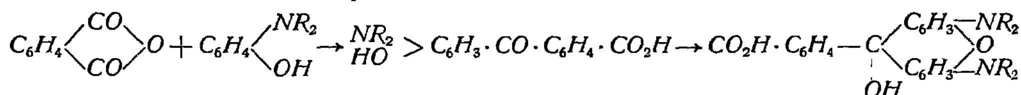


Wie das Formelbild zeigt, lassen sie sich auch als Diphenylmethanderivate auffassen. Der einfachste Vertreter ist Pyronin G, dargestellt aus Dimethyl-m-aminophenol; die Marke *B* ist das Tetraäthylderivat. Oxydiert man diese Farbstoffe mit Kaliumpermanganat, so werden Alkylgruppen abgespalten: Acridinrot B, 3 B.

Als Pyroninderivat ist auch das nach der Rhodaminsynthese aus Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-m-aminophenol und Chlorzink bei 170° dargestellte Rhodamin S (Bd. VIII, 727) aufzufassen. An Stelle von Bernsteinsäure lassen sich andere aliphatische Dicarbonsäuren verwenden. Derartige Farbstoffe bezeichnet man auch als Succineine. SANDMEYER hat, ausgehend von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanen, mit S_2O_3 (Schwefel und Oleum) analoge Derivate mit einer Schwefelbrücke, sog. Thiopyronine, aufgebaut; sie sind ohne Interesse.

Rosamine, Benzorhodamine. Nach der Entdeckung der Rhodamine versuchte man, die in der Triphenylmethanreihe so fruchtbare Aldehydsynthese auch auf die Xanthenreihe zu übertragen, vorerst ohne praktischen Erfolg, bis STEINER dazu die 2,4-Benzaldehyddisulfosäure benutzte: Xylenrot B, Brillantkitonrot B (Bd. II, 663). Vorübergehend war auch der Farbstoff aus o-Chlorbenzaldehyd und 2 *Mol.* 4-Methyl-3-aminophenol als Rhodamin 5 G im Handel.

Rhodamine. Die bedeutendsten Farbstoffe der Xanthenreihe sind die Rhodamine, die M. CÉRÉSOLE 1887 in Analogie zum BAEYERschen Fluorescein durch Chlorzinkschmelze von Dialkyl-m-aminophenolen und Phthalsäureanhydrid darstellte. Die Reaktion geht in 2 Phasen vor sich, die aber oft nicht auseinandergehalten werden: Phthalsäureanhydrid vereinigt sich zunächst mit einem Molekül Dialkyl-m-aminophenol zu einer 4-Dialkylamino-2-oxy-o-benzoylbenzoesäure, die mit einem weiteren Molekül m-Aminophenol sich zum Farbstoff kondensiert:



Zu beachten ist, daß, um eine gute Ausbeute zu erreichen, 2 *Mol.* Phthalsäureanhydrid notwendig sind, da sich das phthalsaure Salz des Farbstoffes bildet. Die erste Phase der Reaktion läßt sich auch, wie die *Ciba* gefunden, auf etwas anderem Wege glatt ausführen. Man kondensiert 1 *Mol.* Phthalsäure und 1 *Mol.* Dialkyl-m-aminophenol in siedendem Benzol; in quantitativer Ausbeute wird die Benzoylbenzoesäure erhalten (*D. R. P.* 85931), oder man verschmilzt molekulare Mengen ohne Zusatz bei 100° (*D. R. P.* 87 068); die erste Methode ist die bessere. Diese Beobachtung ist wichtig zur Darstellung von unsymmetrischen Rhodaminen und von Rhodolen (s. d.). Auf einem prinzipiell anderen Wege ist BOEDECKER (*M. L. B.*) zu den gleichen Farbstoffen gelangt. Er geht aus von dem viel früher von A. BAEYER aus Fluorescein und Phosphorpentachlorid dargestellten „Fluoresceinchlorid" (*A.* **183**, 18), das mit aliphatischen und aromatischen Aminen in Gegenwart von Chlorzink verschmolzen wird (*D. R. P.* 49057). Für basische Rhodamine kommt diese Methode heute nicht mehr in Frage, dagegen für gewisse Violamine (s. S. 186).

Die unsulfurierten Rhodamine färben als basische Farbstoffe tanningebeizte Baumwolle in lebhaften gelb- bis blauroten Tönen, Wolle und Seide in schwach saurem Bade in fluorescierenden Rotnuancen. Trotz ihrer färberischen Unechtheiten werden sie dank ihrer beispiellosen Reinheit und Leuchtkraft viel verwendet, namentlich auch zum Schönen von sauren und Chromierungsfarbstoffen. Die wichtigsten Handelsfarbstoffe sind im folgenden durch ihre Komponenten charakterisiert:

Rhodamin B (Bd. VIII, 727): Phthalsäureanhydrid und Dimethyl-m-aminophenol. — Rhodamin G: aus Rhodamin B durch Erhitzen mit Anilin, wodurch eine

Äthylgruppe abgespalten wird. Durch Veresterung der Carboxylgruppe mit Alkohol und Salzsäure ev. Chloralkyl verschiebt sich die Nuance gegen Blau; die Farbstoffe werden basischer, leichter wasserlöslich. Solche Produkte nennt man auch Anisoline. — Rhodamin 3B (Bd. VIII, 727): Phthalsäureanhydrid und Diäthyl-m-aminophenol, verestert. — Rhodamin 3G, Irisamin G (Bd. VI, 266): Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure und 2-Amino-4-oxytoluol, verestert. — Rhodamin 6G (Bd. VIII, 727): Phthalsäureanhydrid und Monoäthyl-m-aminophenol, verestert. — Ähnlich sind die wichtigen, sehr hydrosulfitbeständigen Marken Rhodamin 6GDN, 6GM, 6GH.

Die Sulfurierung der Rhodamine erfolgt schwer und hat nur beim Rhodamin 6G zum Erfolg geführt (*D. R. P.* 87977), Echtsäureeosin G (Bd. IV, 102), Echtsäurephloxin A. Dagegen gelangt man leicht zu solchen sulfurierten Farbstoffen, wenn man, wie in der Triphenylmethanreihe, von N-Benzylderivaten, d. h. von Äthyl-(Methyl-)benzyl-m-aminophenolen, ausgeht, Säurerhodamin R, 3R.

Eine besondere Gruppe dieser Säurefarbstoffe bilden die Violamine. Sie werden erhalten aus Phthalsäureanhydrid und m-Oxydiphenylaminen, z. B. 3-Oxy-2'-methyldiphenylamin (aus o-Toluidin, Resorcin und Borsäure) in der Chlorzinkschmelze bei 200° und Sulfurierung mit *konz.* Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. In besonderen Fällen hat sich hier die bereits erwähnte Methode von *M. L. B.*, ausgehend vom Fluoresceinchlorid, als vorteilhaft erwiesen. Dieses wird mit 2 *Mol.* Arylamin und Chlorzink verschmolzen und das erhaltene schwer lösliche Arylrhodamin mit *konz.* Schwefelsäure sulfuriert. Durch die Einführung von Phenylgruppen werden die färberischen Echtheiten der Rhodamine unerklärlicherweise ganz enorm verbessert, vor allem die Lichtechtheit. Die Nuance wird gegen Violett verschoben, bleibt aber rein und leuchtend. Die Violamine sind darum noch heute unentbehrlich in der Seiden- und Wollechtfärberei.

Echtsäureviolett A2R (Bd. IV, 102), Violamin R: Phthalsäureanhydrid und 3-Oxy-2'-methyldiphenylamin. — Echtsäureviolett B (Bd. IV, 102), Violamin B: Phthalsäureanhydrid und 3-Oxydiphenylamin. — Echtsäureblau R (Bd. IV, 102), Violamin 3B: Dichlorphthalsäureanhydrid und 3-Oxy-4'-äthoxydiphenylamin. — Säureeosamin A, Violamin G (Bd. IV, 102): Fluoresceinchlorid und Mesidin.

Von Interesse ist ferner das gelbstichig rote Violamin aus Fluoresceinchlorid und 1-Amino-2,6-dimethylbenzol (vic. Xylidin) (*D. R. P.* 416618).

Rhodole ist die Bezeichnung für die gemischt amidierten und hydroxylierten Xanthenfarbstoffe. Sie bilden das Bindeglied zwischen Rhodaminen und Fluoresceinen. Nur wenige technische Produkte gehören dieser Reihe an. Beachtenswert sind namentlich die chromierbaren Farbstoffe. Ihre Darstellung erfolgt durch Kondensation von Dialkylaminooxybenzoylbenzoesäuren mit Resorcin, Resorcinmonomethyläther, Resorcinsulfosäuren u. a. m. in *konz.* Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur oder mit Chlorzink, seltener durch eine gemischte Phthalsäureanhydridschmelze. (Auch die 2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure, darstellbar aus Fluorescein durch Alkalischmelze, läßt sich zur Synthese verwenden.)

Rhodamin 12G (Bd. VIII, 727): Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure und Resorcin, Formaldehyd und verestert. — Chromorhodin B, BS (Bd. III, 399): Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure und Resorcinsulfosäure (*D. R. P.* 244652). — Ein ähnlicher Farbstoff ist Chromogenrot B (Bd. III, 400).

Fluoresceine, Eosine sind hydroxylierte Xanthenfarbstoffe und stehen in gleicher Beziehung zu den Rhodaminen wie die Aurine zu den amidierten Triphenylmethanfarbstoffen.

Die einfachsten und ersten Vertreter dieser Klasse stellte A. Baeyer dar durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol, Resorcin u. a. m. für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink, Schwefelsäure. Das Phenolderivat, Phenolphthalein (Bd. VIII, 352), ist farblos, in alkalischer Lösung rot, dient als Indicator (Bd. VI, 233), in der Medizin als Abführmittel, das Resorcinderivat, Fluorescein (Bd. V, 402), ist gelb, in alkalischer Lösung gelb mit intensiv grüner Fluorescenz, als Farbstoff wertlos.

Größere Bedeutung erlangten die Farbstoffe, die aus Fluorescein erzeugt werden oder sich von ihm ableiten. Es ist das Verdienst H. CAROS, diesen ersten Schritt in der Entwicklung der Xanthenfarbstoffe gemacht zu haben, indem er durch Einwirkung von Brom auf Fluorescein in Alkohol oder Wasser das Tetrabromderivat, Eosin, darstellte. Die leichte Substituierbarkeit des Fluoresceins führte bald zu einer großen Zahl weiterer Farbstoffe, wie Nitro-, Jod-, Jod-Chlor-, Jod-Brom-Verbindungen und deren Ester, denen die Analogen aus Di- und Tetrachlorphthalsäure folgten (E. NOELTING, R. GNEHM), Erythrosine, Phloxine u. a. m.

Die halogenierten Fluoresceine kommen als schwache Säuren in Form der *K*-, *Na*- oder NH_4-Salze in den Handel. Sie färben Wolle und Seide in leuchtenden, fluorescierenden gelb- bis blauroten Tönen und finden auch Verwendung als Lackfarbstoffe sowie als Sensibilisatoren (Erythrosine) in der Photographie. Diese früher so wichtigen Farbstoffe sind durch die Erfindung der basischen und sauren Rhodamine eigentlich recht unbedeutend geworden.

Eosin (Bd. IV, 436): Tetrabromfluorescein. — Eosin BNX (Bd. IV, 436): Dibromdinitroflurescein. — Eosin J (Bd. IV, 436): Tetrajodfluorescein. — Eosin S (Bd. IV, 436): Tetrabromfluoresceinäthylester. — Erythrosine (Bd. IV, 616): Di- und Tetrajodfluoresceine. — Phloxin B (Bd. VIII, 358): Tetrabromdichlorfluorescein. — Phloxin BB, NB (VIII, 358): Tetrabromtetrachlorfluorescein. — Bengalrosa N extra (Bd. II, 205): Tetrajoddichlorfluorescein.

Galleine. Wird Phthalsäureanhydrid mit Pyrogallol oder Gallussäure bei 190—200° verschmolzen, so entsteht Dioxyfluorescein, Gallein, JRG (Bd. V, 466). Es ist ein ausgesprochener Beizenfarbstoff und färbt auf Chromsud ein Violett von bemerkenswerter Reinheit und Echtheit. Erhitzt man Gallein mit *konz.* Schwefelsäure auf 200°, so tritt unter Wasserabspaltung Kondensation zu einem Anthracenderivat bzw. Anthraoxyphthalein ein, Cörulein A, als lösliche Bisulfitverbindung Cörulein S (Bd. III, 459). Nach *D. R. P.* 445 847 läßt sich Cörulein in Gegenwart von Borsäure auch sulfurieren. Cörulein färbt auf Chrom- oder Nickelbeize ein lebhaftes und echtes Olivgrün. Beide Farbstoffe, früher ganz große Produkte in der Echtfärberei, werden heute wohl nur noch im Druck verwendet.

Die Triphenylmethanfarbstoffe werden dank ihrer Reinheit und trotz ihrer Unechtheiten noch viel verwendet zum Färben und Drucken der gesamten Textilfasern (Bd. V, 3; Bd. III, 747), zur Darstellung von Farblacken (Bd. V, 78), von Fanalfarbstoffen (Phosphor-Wolfram-Molybdänsäure-Komplexverbindungen, Bd. IV, 814; *D. R. P.* 286 467, 347 129, 449 539) und als Lebensmittelfarbstoffe (Bd. VII, 270). Auch die in den letzten Jahren aufgekommenen Bestrebungen zur Echtfärberei haben ihrer Bedeutung kaum Abbruch getan.

Literatur: H. E. FIERZ, Künstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926. — G. GEORGIEVICS, Handbuch der Farbenchemie. Leipzig 1922. — Derselbe, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen. Zürich 1921. *A. Krebser (P. Friedländer †).*

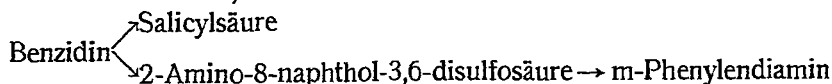
Triphenylphosphat s. Bd. VIII, 389.

Triplexfarbstoffe (*Ciba*) sind Farbstoffe für gemischte Gewebe aus Baumwolle, Wolle, Seide und Cellulosekunstseide, ähnlich den Polytexfarbstoffen (Bd. VIII, 507). *Ristenpart.*

Trisulfonfarbstoffe (*Sandoz*) sind substantive Dis- und Trisazofarbstoffe für Baumwolle. Im Handel sind:

Trisulfonblau R, der 1896 von BÖNIGER erfundene Disazofarbstoff aus Dianisidin als Diazo- und 1,3,6,8-Naphtholtrisulfosäure und 2-Naphthol als Azokomponente. Wenig lichtecht, durch Nachchromen waschechter. Trisulfonbronze B, ein Trisazofarbstoff.

Trisulfonbraun B, der 1897 von BÖNIGER erfundene Trisazofarbstoff



durch Nachchromen und Nachkupfern echter.

Weitere Marken sind 2 B, 2 G und M. M ist gleich Benzochrombraun G (Bd. II, 256).

Trisulfonviolett B ist der 1896 von BÖNIGER erfundene Disazofarbstoff aus Benzidin als Diazo- und 1,3,6,8-Naphtholtrisulfosäure und 2-Naphthol als Azokomponente. Die Marke N entspricht Benzoechtviolett NC (Bd. II, 257). *Ristenpart.*

Tritol (CHEMISCHE FABRIK HELFENBERG bei Dresden) ist eine ölige Emulsion von 25% Ricinusöl, Lebertran und Filixextrakt mit 25% Malzextrakt. Anwendung als Wurmmittel. *Dohrn.*

Trockenapparate sind Vorrichtungen, mit deren Hilfe aus (feuchten) Stoffen Flüssigkeiten dadurch entfernt werden, daß letztere durch Wärmezufuhr in Dampfform übergeführt und entfernt werden, während das Endgut im festen Zustande zurückbleibt (vgl. auch Abdampfen, Bd. I, 1).

A. Allgemeines. Während beim Filtrieren (Bd. V, 358) und Schleudern (s. Zentrifugen) bei der Berührung mit anderen aufsaugenden Körpern (z. B. Fließpapier, Gips, Ätzkalk) die Flüssigkeit mechanisch vom festen Körper getrennt wird, wobei häufig nur eine begrenzte Entfernung der Feuchtigkeit möglich ist, wird bei der Trocknung die Flüssigkeit verdampft. Bei der Trocknung entweichen deshalb alle in Dampfform übergehenden Stoffe aus dem Trockengut; alle in der Flüssigkeit gelösten, nicht verdampfenden Stoffe bleiben zurück und bewirken das störende Anbacken. Sie schlagen sich ferner auf dem Festkörper nieder und vermindern seine Reinheit, machen das Kochsalz z. B. hygroskopisch. Nur, wo dies zulässig oder die anhaftende Flüssigkeit wenig Gelöstes enthält, kann also die Trocknung Anwendung finden. Da für die Trocknung immer Wärme notwendig ist, deren Menge sich nach der zu verdampfenden Flüssigkeit richtet, so wird man schon aus ökonomischen Gründen bestrebt sein, die auszutreibenden Flüssigkeitsmengen möglichst niedrig zu halten.

Kochsalz läßt sich in Trommeltrocknern erst dann trocknen, wenn durch Ablecken oder Schleudern der Wassergehalt auf 10–12% erniedrigt ist.

Bei der Trocknung ist also keine Reinigung durch Entfernung der Mutterlauge möglich wie beim Filtern, was bei der Wahl der Flüssigkeitsentferner wohl zu beachten ist. Bei gewissen Breien (Salzbrei, Stärkemilch) ist das Abschleudern notwendig, um Verunreinigungen mit der Mutterlauge zu entfernen (z. B. Fruchtwasser aus Stärkemilch zwecks Gewinnung reiner Stärke, Bd. IX, 573), während bei anderen unerwünschte Stoffverluste eintreten würden (z. B. Kartoffeln, indem das Nährsalze enthaltende Fruchtwasser verlorenginge), so daß hier Trockner in Frage kommen. In Trocknern kann man, im Gegensatz zu den Filtern, Zentrifugen u. dgl., die Feuchtigkeit vollkommen entfernen, aber dies ist nicht immer Endzweck. Meistens genügt es, den Flüssigkeitsgehalt auf einen gewissen Prozentsatz herabzudrücken. Diese Bedingung ist abhängig vom Verwendungszweck und von der Art des Trockengutes. Stoffe, die beim Lagern sowieso wieder Feuchtigkeit aufnehmen, wird man nur so weit abtrocknen. Die Feuchtigkeit der Stärke im Trockner z. B. unter 18% Wassergehalt zu bringen (Holz 20–30%, Braunkohlengrus 11–15%), ist unwirtschaftlich; denn nach kurzer Lagerzeit würde z. B. der Wassergehalt von 10% doch wieder auf 18% steigen. Sie sind dann „lufttrocken".

Die Lufttrockenheit des Gutes ist abhängig von seiner Hygroskopizität, von der örtlich und nach den Jahreszeiten schwankenden Luftfeuchtigkeit.

Die Hygroskopizität wirkt der Trocknung entgegen und muß im Trockner überwunden werden. Viele Körper besitzen das Vermögen, den Wasserdampf aus der Luft zu absorbieren und ihn zu Wasser zu verdichten, z. B. Chlorcalcium, das erst feucht wird und dann zerfließt. Ein Körper wird so lange Wasser aus der Luft anziehen, bis die Spannung des Wasserdampfes in dem Körper gleich der Wasserdampfspannung in der Luft ist. Umgekehrt wird der Körper Feuchtigkeit abgeben — trocknen —, wenn die Dampfspannung seiner Flüssigkeit größer als die seiner Umgebung ist.

Sollen Krystalle getrocknet werden, so muß man sich darüber klar werden, in welchem Zustande die Flüssigkeit (meistens Wasser) mit dem Krystall zusammenhängt. Es kann vorhanden sein als Krystallwasser, Decrepitationswasser und als anhängendes, adhärierendes Wasser. Die Entfernung des letzteren durch Umwandlung in die Dampfform bezeichnet man im allgemeinen als Trocknung; die des Krystallwassers als Calcinieren (was je nach der Salzart im Trockner oder Calcinier-

apparat erfolgt). Die Entfernung des Krystallwassers bewirkt meist eine Zerstörung der Krystallform und Änderung der Farbe (krystallwasserhaltiges Kupfersulfat ist blau, entwässertes weiß und pulverförmig). Da die Krystallwasserbindung beim Auskrystallisieren unter Wärmeentwicklung vor sich geht, so ist für die Austreibung des Krystallwassers einmal die Umwandlungswärme aufzuwenden und zum andern die zum Verdampfen dieses Wassers, was bei der Berechnung der Trockner wohl zu beachten ist. Der Zerfall hängt somit von der Wärmezufuhr und von einer bestimmten Temperatur ab. Viele Krystalle verlieren ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Außentemperatur; sie verwittern. Bei solchen ist die Trocknung des anhaftenden Wassers schwierig, und sie verlangt sorgfältige Wahl der Trockner.

Bittersalz ($MgSO_4$) verliert sein Krystallwasser bei 38°; soll es dieses nicht verlieren, sondern nur das anhaftende Wasser verdampfen, dann muß es bei Temperaturen unter 38° getrocknet werden; Soda verliert ihr Krystallwasser erst bei 100°; man muß direktes Feuer und Calcinierapparate anwenden (z. B. in sog. THELEN-Pfannen, s. Bd. VIII, 28, Abb. 19, 20).

Im Gegensatz zum Krystallwasser schließen die Krystalle auch mechanisch Mutterlauge bzw. Wasser ein, das Decrepitationswasser (z. B. Kochsalz $1^1/_2$–3%, je nach der mehr oder weniger bedeutenden Feinheit des Kornes). Dieses mechanisch eingeschlossene Wasser verlieren die Krystalle beim Erhitzen unter knisterndem Geräusch, wobei die Krystalle zu feinem Staub zerfallen. Sollen die Krystalle beim Trocknen ihren Glanz behalten, so darf man die Trocknung nie so weit treiben, daß sowohl das Decrepitationswasser wie das Krystallwasser austritt, weil sonst die Krystallform zerstört wird.

Die Entfernung des anhaftenden, adhärierenden Wassers erfordert, so weit zu erhitzen, daß es unter den gegebenen Verhältnissen verdampft, also nötigenfalls auf seinen Siedepunkt gebracht wird. Wasser, welches von dem Trockengut nichts aufgelöst enthält (z. B. in feuchtem Calciumcarbonatbrei), wird bei dem Siedepunkt des Wassers sicher entweichen. Sind Salze gelöst, z. B. Kochsalz, so muß dieses Wasser um die Siedepunkterhöhung der gesättigten Kochsalzlösung (8°) erwärmt werden, um das Wasser auszutreiben. Wäre z. B. ein Körper mit Natronlauge getränkt, so müßte man zur vollständigen Austreibung des Wassers eine Erhöhung von 300° vornehmen. Die Trocknung darf auch nicht beliebig beschleunigt oder abgekürzt werden, z. B. durch Wahl hoher Temperaturen. Hölzer und Pappen, Tonformlinge, Galalithkörper, Cellonstäbe reißen, Farben und Krystalle werden hierbei matt und trübe, viele Körper verlieren ihre Form. Besonders ist die Eigenart zu beachten bei der Trocknung von Pflanzen, Drogen u. dgl.

Nur in Gegenwart von Feuchtigkeit sind Fermentations- und Atmungsvorgänge möglich; je trockener die Zelle, desto mehr wird diesen Vorgängen Einhalt getan. Durch das Trocknen schrumpft das Plasma ein, die Atmung hört auf, die Oxydations- und Fermentationsprozesse kommen zum Stillstand, Schimmelpilze, Bakterien und Hefen finden keine Nahrung, eine Veränderung des Trockengutes tritt nicht mehr ein. Die Oberhaut der Blätter ist mit Atmungsorganen — kleinen Öffnungen — ausgestattet, und darum und durch die verhältnismäßig geringe Dicke sind sie leicht und schnell zu trocknen. Anders verhält es sich aber mit solchen Pflanzenteilen, die zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit einer festen Haut, einer Wachsschicht oder mit verdickten, verkorkten Zellen überzogen sind (die Schalen der Kartoffeln, Rüben, Obst, Früchte, Getreide). Es wäre unrichtig, den Trockenvorgang langsam einzuleiten und gegen Ende zu steigern. Das starke Erhitzen auf etwa 80–90° zu Beginn des Trocknens hat den großen Vorteil, daß Fermente sofort abgetötet werden. Ferner wird dadurch häufig ein gewisser Kochprozeß angestrebt, die Zellen werden im eigenen Saft geschmort; sie erweichen und behalten, wenn der Prozeß weiterhin richtig geleitet wird, diesen erwünschten, nichtstrohigen Zustand bei. Würde man langsam antrocknen, so würde die Fermentation eingeleitet; die Zellen würden sich langsam schließen und gegen Schluß der Wasseraustritt sehr behindert sein. Dagegen wird bei großer Hitze am Schluß der Trocknung die Zellwand ausgedarrt und strohig. Die Trocknung soll so geleitet werden, daß das Wasser des Zellinhalts verdampft, daß dabei das Protoplasma der Zelle einschrumpft und sich der Zellwand lose anlehnt. Dessen Kolloide, die Nährsalze, Vitamine u. s. w. werden von der Zellwand aufgenommen; doch soll dies bei der Trocknung so geschehen, daß sie nicht etwa einen undurchlässigen Lacküberzug der Zellwand bilden und quellungsunfähig werden. Um diesen Zweck zu erreichen, werden die frischen Produkte kurze Zeit (1–2') in heißes Wasser oder besser in einen Dampfstrom (weil dann keine Stoffe ausgelaugt werden) gebracht, Eiweiß wird koaguliert, „blanchiert", so daß dann das Trocknen vor sich gehen kann, ohne daß weitere Zersetzung erfolgt (s. Konserven, Bd. VI, 743). Anders sind die Bedingungen, die bei ätherische Öle enthaltenden Pflanzen einzuhalten sind. Tritt bei langsamer Trocknung frischer Pflanzen Fermentation ein, so kann man mikroskopisch beobachten, daß in deren Ölzellen Plasmaemulsionen entstehen; die Trennung

des Öles aus der Pflanze wird schwieriger, und das Öl ist von weniger feiner Qualität, das Aroma schlechter. Beim schnellen, kräftigen Trocknen dieser aromareichen Pflanzen schließen sich die Zellen; die resinogene Schicht wird hornartig trocken. Wenn auch anfangs Aroma bei dieser schnellen Trocknung verlorengehen mag, wird doch beim weiteren Verlauf das Öl konserviert und vor allem Öl in natürlichem Zustande, in bester Qualität erhalten. Häufig wird sogar bei richtig geleiteter Trocknung das Aroma verbessert, weshalb in vielen Fällen sich getrocknete Pflanzen zur Weiterverarbeitung besser eignen als frischfeuchte. Samen, Getreide, welches für Nahrungszwecke dienen soll, kann man sofort trocknen; solche aber, die als Saatgut dienen sollen, müssen nach der Ernte noch 1 – 2 Monate der Nachreife, der Samenruhe, überlassen werden, ehe sie dem Trockner zugeführt werden, wenn man die Keim- und Wachstumsfähigkeit nicht stören will. Über Ursachen der Schwarzfärbung beim Trocknen von Pflanzen s. HÉRISSEY, *Chem. Apparatur* **1929**, 180.

B. Das Verdunsten beruht darauf, daß jede Flüssigkeit bei Temperaturen unter ihrem Siedepunkt schon einen bestimmten Dampfdruck besitzt, dadurch verdampft und in den umgebenden Gasraum entweicht. Im allgemeinen ist der „Gas"-Raum mit atmosphärischer Luft angefüllt (Lufttrockner), aber auch jedes andere Gas (Kohlensäure, Wasserdampf u. dgl.) sowie überhitzter Wasserdampf üben die gleiche verdunstende Wirkung aus.

So besitzt Wasser bei 40° stets eine Dampfspannung von $p_2 = 0{,}072$ *Atm.*, wobei es gleichgültig ist, ob das Wasser außerdem durch hohen oder niedrigen Gas- bzw. Luftdruck belastet ist. Durch die Dampfspannung p_2 wird so lange Wasser verdampft (verdunstet), bis die Dampfspannung p_1 in der Luft gleich p_2, also die Luft gesättigt ist. Führt man die gesättigte Luft ab (im Freien durch Wind, in geschlossenen Räumen durch natürlichen Luftzug, Schornsteine oder Ventilatoren, s. Bd. IV, 704) und leitet ungesättigte zu, so kann man immer neue Wassermengen verdunsten. Mit jedem m^3 Luft von atmosphärischer Spannung kann eine ganz bestimmte Wasserdampfmenge abgeleitet werden, die von der Temperatur abhängig ist, indem bei der bestimmten Temperatur in 1 m^3 Luft sich auch 1 m^3 Wasserdampf von entsprechender Spannung befindet.

Zahlenreihe I.

1	Lufttemperatur t_4 in °	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
2	Gewicht von 1 m^3 vollkommen trockener Luft . . . *kg*	1,293	1,248	1,205	1,165	1,128	1,093	1,060	1,029	1,000	0,973	0,947
3	Spannung des Wasserdampfes in *mm Hg* p_2	4,600	9,165	17,391	31,548	54,906	91,980	184,786	233,08	354,6	525,4	760
4	Luftleere in *cm Hg* .	75,5	75,0	74,3	72,5	70,5	66,8	61,1	52,6	40,5	23,5	± 0
5	Gewicht von 1 m^3 Wasserdampf bzw. Wassergehalt von 1 m^3 Luft . . . *g*	4,87	9,37	17,18	30,13	50,77	82,40	129,3	196,6	290,7	418,8	589,6
6	Um 1 *kg* Wasser zu verdunsten, sind mindestens notwendig, bei ganz gesättigter Außenluft von 10°: m^3 Luft	∞	∞	128	48,1	24,1	14,0	8,4	5,3	3,5	2,4	–
7	Gewicht von 1 m^3 feuchter, mit Wasserdampf ganz gesättigter Luft bei 760 *mm* Barometer . . . *kg*	1,291	1,242	1,194	1,147	1,098	1,043	0,982	0,911	0,826	0,724	0,589

Die Wasserdampfmenge, die die Trockenluft wirklich noch aufnehmen kann, ist nun abhängig von ihrem ursprünglichen Wassergehalt w_1 und dem w_2, welchen sie bei der Temperatur t_3, mit der sie den Trockner verläßt, noch aufnehmen kann. Tritt die Luft gesättigt mit $t_4 = 10°$ ein und verläßt den Trockner mit $t_5 = 40°$ und ebenfalls wieder gesättigt, dann wäre die aus dem Trockengut aufgenommene Wassermenge: $w_3 = w_2 - w_1 = 50{,}77 - 9{,}37 = 41{,}40\,g$, ... (1)

oder für 1 *kg* zu verdunstendes, auszutrocknendes Wasser sind $\frac{1000}{41{,}40} = 24{,}1\ m^3$ Luft durch den Trockner zu leiten (vollständige Sättigung vorausgesetzt).

Man sieht aus der Zahlenreihe I, daß umsoweniger Luft durch den Trockner zu fördern ist, mit je höherer Temperatur t_5 diese austritt. Bei 100° ist überhaupt keine Luft als Vermittler notwendig, weil dann das Wasser ohne weiteres verdampft, verkocht; bei dieser Temperatur ist die Spannung des Wasserdampfes p_2 gleich der der atmosphärischen Luft p (760 *mm Hg*), und somit wird die Luft vom Wasserdampf verdrängt. Deshalb auch z. B. für analytische Trockenbestimmungen die Vorschrift, gegen Ende der Trocknung eine gewisse Zeit mindestens 105° aufrechtzuerhalten, weil nur dann alle Feuchtigkeit wirklich ausgetrieben werden kann. Bei nur 95° würde es erforderlich sein, daß die Luft in den Körper eindringt und zirkuliert, was nur selten möglich ist, also keine vollkommene Austrocknung erzwingt.

Weiter ist umsomehr Luft nötig, je weniger vollkommen die austretende Luft gesättigt ist. Die Sättigung der Luft ist abhängig davon, mit welcher Geschwindigkeit die Verdunstung vor sich geht, mit welcher Schnelligkeit die Flüssigkeit aus dem Körper verdampft. Diese Geschwindigkeit ist unmittelbar den Dampfspannungsunterschieden proportional. Bedeutet p_2 den Druck des Wasserdampfes bei der jeweiligen Trockentemperatur, p_1 die Spannung des in der Trockenluft vorhandenen Wasserdampfes, k eine Konstante, die vom Trockengut und der verdunstenden Flüssigkeit abhängig ist, so ist nach DALTON (1803) die Verdunstungsmenge $V=(p_2-p_1)\cdot k$ in der Zeiteinheit. Mit der fortschreitenden Verdunstung sättigt sich die Trockenluft immer mehr mit Wasserdampf, p_1 nimmt immer mehr zu, der Spannungsunterschied p_2-p_1, der die Verdampfungsgeschwindigkeit beeinflußt, nimmt immer mehr ab, also geht auch die Verdampfung und Sättigung immer langsamer, zeitraubender vor sich. Man wird nicht bis zur vollständigen Sättigung w_2 der Luft warten können, sondern diese schon früher ableiten, wenn sie z. B. nur halb gesättigt ist. Dann wird die aufgenommene Wassermenge natürlich kleiner, u. zw. $w_3=\frac{w_2}{2}-w_1=\frac{50{,}77}{2}-9{,}37=16{,}01\ g$, oder für 1 *kg* zu verdunstendes Wasser wären statt 24,1 jetzt $\frac{1000}{16{,}01}=62{,}5\ m^3$ Luft aufzuwenden.

Da die die Verdunstung beschleunigende Dampfspannung p_2 mit der Temperatur steigt, so weist auch diese auf die Forderung nach möglichst hoher Trockentemperatur hin, um die Trockenzeit abzukürzen.

C. Trocknung durch hygroskopische Körper. Ein mittelbarer Weg der Trocknung ist der durch die Benutzung hygroskopischer Körper. Nach Zahlenreihe I, Nr. 6, ist mit gesättigter Luft von 10⁰ überhaupt keine Trocknung zu erzielen, weil in die Luft kein Wasserdampf eintreten kann. Wo unter gewisser Bedingung doch, z. B. bei 10^0, eine Trocknung erfolgen soll, muß man die Luft vom Wasserdampf befreien entweder durch Abkühlung und nachfolgende Erwärmung oder durch Berührung mit hygroskopischen Stoffen (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Magnesiumperchlorat, Silicagel [Bd. IX, 509] od. dgl.), die eine niedrige Wasserdampfspannung besitzen.

Die in 1 *l* Luft bei 25^0 zurückbleibende Feuchtigkeit (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 340 [1911]) beträgt bei der Trocknung durch $CaBr_2$ 0,0002 *g*, $ZnBr_2$ 0,001 *g*, $ZnCl_2$ 0,0008 *g*, $CaCl_2$ 0,0021 *g*, H_2SO_4 0,000 003 *g*.

Als Trockengerät für Laboratorien dient der Exsikkator (100—250 *mm* Durchmesser nach DIN-Norm, Denog 44). Sind größere Mengen Feuchtigkeit aufzunehmen, also größere Mengen Gase zu trocknen (s. auch Gastrockner, Bd. V, 572), dann werden die festen hygroskopischen Salze auf Hürden ausgebreitet und in Türmen übereinandergestellt (vgl. Bd. VIII, 94, Abb. 37). Die Gase müssen gut verteilt über die in Stücke zerbrochenen Körper streichen, wobei sich dann die Wasserdämpfe, entsprechend der geringeren Dampfspannung im hygroskopischen Körper, auf diesen kondensieren. Dabei wird ein Teil der latenten Dampfwärme zur Hydratbildung verbraucht, während die Hauptmenge frei wird und die Turmfüllung erwärmt. Dadurch wird die Löslichkeit erhöht, und durch das kondensierte Wasser besteht dann die Gefahr, daß der hygroskopische Körper zerfließt. Der Turm wird verstopft oder seine Wirkung mindestens vermindert. Will man ununterbrochen arbeiten, dann muß man Doppeltürme aufstellen, um einen Turm stets zur Regenerierung der Füllung umschalten zu können, und für gute Wärmeableitung, ev. durch Außenberieselung oder innere Schlangen, sorgen. Die Benutzung des Trockenmittels wird unterbrochen, wenn die Stücke äußerlich zu zerfließen beginnen (Anbringung von Fenstern zur Beobachtung). Dann wird umgeschaltet und heiße Luft durch den Turm geleitet. Bei Calciumchloridfüllung genügen 175—235^0 und sollen 235^0 nicht überschritten werden. Meistens erfolgt die Regenerierung (Wiederaustreibung des aufgenommenen Wassers aus dem Trockenmittel) unter Verwendung von heißen Abgasen unter langsamer Erwärmung, weil sonst die Füllung abfließt.

Zum Beispiel sind notwendig für die Entwässerung von stündlich 300 000 m^3 mit 15 *g* H_2O/m^3 auf 10—15% der ursprünglichen Feuchtigkeit (1—1,5 g/m^3) für Hochofen (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1911**, 911) 3 Türme von je 100 m^2 Querschnitt, jeder mit 10 Hürden, auf denen in jedem Turm bei 270 *mm* Schichthöhe 24 000 *kg* Chlorcalcium ausgebreitet sind. 1 Turm trocknet 6—8^h, der dritte wird in 4^h durch Erhitzen regeneriert und dann wieder in 3^h abgekühlt. Über die Verwendung von Silicagel zur Windtrocknung s. *Chem. Apparatur* **1928**, 163, Bd. IX, 509.

Um das Zerfließen der Salzstücke im Turm zu verhindern, werden z. B. 3 Tl. Chlorcalcium (*D. R. P.* 247 951 [1910]) mit 1 Tl. Kochsalz, welches nicht hygroskopisch ist, zusammengeschmolzen (nach dem *E. P.* 13990 [1910] nur 1 : 1); die Stücke sollen im Trockenturm im wesentlichen ihre Form beibehalten. Nach dem *D. R. P.* 259 574 soll Bimsstein als Träger des zerfließlichen Trockenmittels (Chlorcalcium, kohlensaures Kalium) dienen, indem die Poren nur teilweise angefüllt werden, so daß bei der Wasseraufnahme kein Abfließen erfolgt. (Ein Gemisch von Bimsstein und Calciumchlorid soll in kurzer Zeit bis 100% seines Gewichts an Wasser binden.) Wo die Regenerierung des Trockenmittels mangels geeigneter billiger Abgase nicht möglich ist, erfolgt die Vortrocknung der Gase mit Schwefelsäure in Rieseltürmen ähnlich wie bei Schwefelsäure.

Nach dem *D. R. P.* 305 486 soll die Trocknung von Kartoffeln, Rüben u. s. w. durch schichtenweise Lagerung zwischen Ätzkalk erfolgen.

D. Trocknung durch Verdrängung des Wassers mit Stoffen, die sich mit Wasser mischen, sich lösen und einen niedrigeren Siedepunkt als das Wasser besitzen. Diese Verdrängung wird meistens in der Art ausgeführt, daß zu dem feuchten, temperaturempfindlichen Stoff (Nitrocellulose) z. B. hochprozentiger Alkohol zugemischt wird. Wasser und Alkohol lösen sich ineinander, und im Naßgut verbleibt ein entsprechend verdünnter, wässeriger Alkohol, der zur Verdampfung und Austrocknung niedrige Temperaturen und weniger Verdampfungswärme erfordert, also eine schnellere Trocknung ermöglicht.

Fügt man z. B. zu 100 *kg* Stoff mit 50% Wasser 100 *kg* 90%igen Alkohol, so wird nach inniger Mischung die Stoffmenge von 200 *kg* einen verdünnten Alkohol von $\frac{90 \cdot 100}{50 + 10 + 90} = 60\%$ enthalten. Dessen Siedepunkt beträgt nur 81°, so daß die Austrocknung um $100 - 81 = 19^0$ niedriger erfolgt. Die überschüssige Flüssigkeitsmenge von 100 *kg* wird man durch Filter, Absitzen, Pressen u. dgl. auch wieder leicht trennen können, so daß in dem jetzigen Naßgut neben 50 *kg* Trockenstoff noch $50 \cdot \frac{60}{100} = 30$ *kg* Alkohol und $50 - 30 = 20$ *kg* Wasser verbleiben. Während zur Austrocknung der ursprünglich vorhandenen 50 *kg* Wasser $50 \cdot 540 = 27\,000$ *W. E.* aufzuwenden sind, genügen jetzt im Trockner $20 \cdot 540 + 30 \cdot 265 = 18\,750$ *W. E.* Dementsprechend geht die Trocknung schneller vor sich. Aber Wärme wird dadurch insgesamt nicht erspart, denn die abgepreßten 100 *kg* verdünnten Alkohols müssen im Destillierapparat wieder auf 90% gebracht werden.

Ein anderes Trockenverfahren (*D. R. P.* 100 558) besteht im Trocknen mittels der Dämpfe organischer Hilfsflüssigkeiten, die das Wasser abstoßen. Eine Anwendung hat dieses Verfahren gefunden in der Holzschnellreifung von B. SCHILDE G. M. B. H., Hersfeld, nach der binnen 3 Tagen aus frisch gefälltem und geschnittenem Holz ein zu jeder Bearbeitungsweise geeignetes Material gewonnen werden könnte. Verwendet wird Trichloräthylen (*Chemische Ind.* **40**, 11 [1917]). Der Betrieb ist aber als zu kostspielig aufgegeben; auch ist damit eine einwandfreie Hartholztrocknung überhaupt nicht gelungen.

Verdrängung durch nicht mischende Flüssigkeiten geschieht z. B. nach H. BECHHOLD und R. SCHMICK (*D. R. P.* 306 957). Die wasserhaltigen Massen, wie Klärbeckenschlamm, Torf, Braunkohle, werden mit einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung als Wasser gemischt, deren Menge etwa dem Wassergehalt der zu entwässernden Masse gleich ist. Sodann wird die Flüssigkeit mechanisch abgeschieden und die zugesetzte Flüssigkeit vom Wasser und dem Rückstand getrennt.

FRIEDLÄNDER will Flüssigkeiten eintrocknen, durch Einhängen von quellbaren Körpern aus Leim od. dgl. (*D. R. P.* 316 489), die die Flüssigkeit aufsaugen und dann ihrerseits wieder getrocknet werden müssen. Poröse Steine dienen dem gleichen Zweck. Porzellanmassen werden in trockene Gipsformen gegossen, um die Masse vorzutrocknen, indem die Gipsform einen großen Teil der Feuchtigkeit aufsaugt und die Porzellanmasse dann so verfestigt wird, daß sie ohne die Form standfähig ist.

Um das Trocknen zu erleichtern, benutzt man häufig die aufsaugenden Eigenschaften des eigenen Trockengutes, indem man einen Teil davon mit dem Naßgut mischt, ehe es in den Trockner gelangt (s. Bd. VIII, 28), oder man läßt einen Teil des Trockengutes immer als Rückstand im Trockner. Es wird dann das Anbacken verhindert.

E. Trocknen durch kalte Luft. In den Lufttrocknern wird im allgemeinen die Luft erwärmt, um sie aufnahmefähiger für die Wasserdämpfe zu machen. Es ist

aber auch der umgekehrte Weg möglich, die Luft abzukühlen, damit die vom Trockengut aufgenommene Feuchtigkeit ausgeschieden wird. Sie ist dann wieder aufnahmefähig, wenn sie sich an dem Trockengut erwärmt (s. Bd. VI, 414).

Da die Kältemaschine die Wärme durch Kraftaufwand zur Verfügung stellt, so ist diese Art der Trocknung durch Kälte nur dort wirtschaftlich, wo z. B. mit billiger Wasserkraft billigere Wärme erzeugt werden kann als etwa durch Verbrennung von Kohle, aus Abgasen u. dgl. erlangbare Wärme.

F. Der Zusammenhang zwischen Naßgut, Wassergehalt und Trockengut. Die Abb. 50 zeigt schematisch den Trockenvorgang in einfachster Form, ohne Rücksicht auf alle Nebenumstände. Es ist:

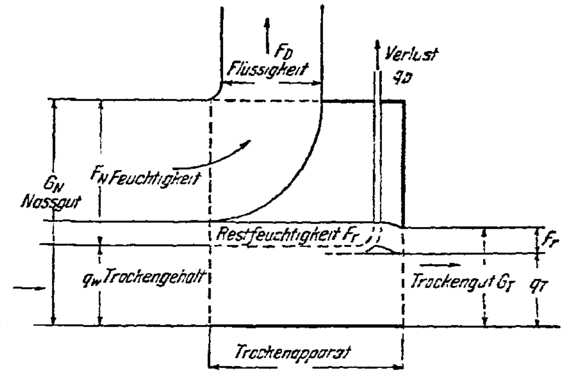


Abb. 50. Zusammenhang zwischen Naßgut, Wassergehalt und Trockengut.

G_N die in den Trockenapparat eintretende Menge Naßgut in *kg*;
G_T die aus dem Trockenapparat austretende Menge Trockengut in *kg*;
F_N der Flüssigkeitsgehalt des Naßguts in *kg*, bezogen auf 100 *kg* Naßgut;
F_r der aus 100 *kg* Naßgut verbleibende Flüssigkeitsgehalt des Trockenguts in *kg*, die Restfeuchtigkeit (Wassergehalt);
F_D die aus 100 *kg* Naßgut in Dampfform überzuführende Flüssigkeitsmenge.

Demnach ist:

$$F_D = F_N - F_r \quad (2)$$

q_N der Trockengehalt von 100 *kg* Naßgut (Trockensubstanz in Prozenten);
q_T der im Trockengut verbleibende Trockengehalt; es ist $q_T = q_N$, wenn keine Verluste durch Abdampfen, Sublimieren, Zersetzen, Stäuben entstehen;
q_D Verlust an Trockengehalt durch Verbrennen, Abdampfen, Zersetzen in Prozenten.

Ferner ist teilweise nach schon früher angegebenem:

t_1 Temperatur des Heizkörpers, Heizmittels;
t_2 „ „ Naßgutes beim Eintritt;
t_3 „ „ Trockengutes beim Austritt;
t_4 „ der Frischluft beim Eintritt;
t_5 „ „ Abluft (Feuchtluft) beim Austritt;
p_1 Dampfspannung in der Trockenluft;
p_2 „ im Gut;
p Spannung der atmosphärischen Luft;
v_1 Geschwindigkeit der Heizgase in *m*/Sek.;
v_2 „ des Gutes im Trockner in *m*/Sek.;
w_1 ursprünglicher Wassergehalt der Trockenluft beim Eintritt;
w_2 Wassergehalt der Trockenluft beim Austritt.

Die Rechnungen werden außerordentlich erleichtert, wenn sie auf 100 *kg* des Naßgutes G_N bezogen werden und weiter nicht der Feuchtigkeitsgehalt F_N (Wassergehalt), sondern stets der Trockengehalt q_N bzw. q_T eingesetzt wird.

Die erste Frage bei jeder Trockenanlage gilt der Wassermenge F_D, die auszutrocknen, zu verdampfen ist, um den Trockengehalt q_N des Naßgutes auf den Trockengehalt q_T des Trockengutes zu bringen. Aus 100 *kg* Naßgut werden erhalten an Trockengut:

$$G_T = 100 \cdot \frac{q_N}{q_T} \quad (3)$$

Hat das Naßgut einen Trockengehalt von $q_N = 20\%$ und das Trockengut von $q_T = 90\%$, so werden erhalten aus 100 *kg* Naßgut G_N: $G_T = 100 \cdot \frac{20}{90} = 22{,}2$ *kg* Trockengut.

Die auszutrocknende Flüssigkeitsmenge ist:

$$F_D = G_N - G_T \quad (4)$$

Nach obigem Beispiel:

$$F_D = 100 - 22{,}2 = 77{,}8 \; kg.$$

(Um also den Trockengehalt von 20% auf 90% zu bringen, sind nicht etwa 90 − 20 = 70% oder aus 100 *kg* Naßgut 70 *kg* Wasser zu verdampfen, sondern 77,8 *kg*.)

Um eine bestimmte Menge Trockengut G_T zu erhalten, muß man trocknen an Naßgut:

$$G_N = G_T \cdot \frac{q_T}{q_N} \quad (5)$$

und auszutrocknen bzw. zu verdampfen sind:

$$F_D = G_N - G_T = G_T \cdot \frac{q_T}{q_N} - G_T = G_T\left(\frac{q_T}{q_N} - 1\right) \quad (6)$$

Nach obigem Beispiel wäre dann für 100 *kg* Trockengut $G_N = G_T \cdot \frac{q_T}{q_N} = 100 \cdot \frac{90}{20} = 450$ *kg* Naßgut erforderlich, und die zu verdampfende Wassermenge beträgt $F_D = G_N - G_T = 450 - 100 = 350$ *kg* Wasser.

G. Die Wärmezufuhr. Die Überführung der Flüssigkeit in die Dampfform erfolgt immer durch Wärmezufuhr. Sei es durch natürliche Luftwärme, Sonnenwärme oder durch künstliche Wärmequellen, wie Feuergase, Heizdampf, Heizöl oder elektrische Heizströme. Die Wärme kann durch unmittelbare Berührung mit dem die Wärme abgebenden Stoff oder durch Strahlung erfolgen, man spricht dann von Verdampfung; oder durch Vermittlung von Luft oder Gasen, man spricht dann von Verdunstung.

Der Übergang vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand tritt bei Wärmezufuhr ein, sobald die Flüssigkeit eine Temperatur erreicht, die eine höhere Dampfspannung erzeugt, als auf ihr lastet. Die Stoffe müssen deshalb erst auf diese Temperatur erhitzt werden, und dann wird die weitere Wärmezufuhr zur Verdampfung als Verdampfungswärme verbraucht. Der kleinste für die Trocknung, aber Verdampfung der Flüssigkeit notwendige Wärmeverbrauch setzt sich zusammen aus der Wärmemenge zur Anwärmung des feuchten Stoffes W_1 auf die Trockentemperatur t_3 und der Wärmemenge zur Verdampfung der Feuchtigkeit W_2.

Dieser Wärmeaufwand Q berechnet sich für die Vorwärmung von 100 *kg* Naßgut, z. B. Cellulose angenommen, mit 20% Trockengehalt, also 80% Wasser, wie folgt. Die spezifische Wärme des Wassers ist 1,0, die der Cellulose 0,5; zur Erwärmung von 10° auf eine Trockentemperatur von z. B. 60° sind somit nötig: $W_1 = (80 \cdot 1{,}0 + 20 \cdot 0{,}5) \cdot (60 - 10) = 90 \cdot 50 = 4500$ *W. E.*

Wollte man die 80% Wasser vollkommen verdampfen, dann wäre noch die erforderliche latente Verdampfungswärme zuzuführen, die beim Siedepunkt nach der Bd. I, 4; angeführten Tabelle I 539 *W. E.* beträgt; demnach $W_2 = 80 \cdot 539 = 43\,120$ *W. E.*, insgesamt $Q = W_1 + W_2 = 4500 + 43\,120 = 47\,620$ *W. E.*

Aus dieser Zahlenreihe ersieht man, daß für die Austrocknung von Wasser die größte Wärmemenge aufzuwenden ist. Für 100 *kg* Cellulose mit 80% Schwefeläther wären für die Anwärmung auf 60° aufzuwenden:

$W_1 = (80 \cdot 0{,}54 + 20 \cdot 0{,}5) \cdot (60 - 10) = 53{,}2 \cdot 50 = 2660$ *W. E.*
für die Verdampfung . . . . . . $W_2 = 80 \cdot 90 = 7200$ *W. E.*
insgesamt $Q = 9860$ *W. E.*

Dies wären die rein theoretischen Zahlen; es sind noch verschiedene Verluste zu decken, die mit der Art des Trockengutes und des Trockners zusammenhängen, auf die bereits unter Abdampfen, Bd. I, 4, hingewiesen wurde.

Um die Zuführung der erforderlichen Wärme in das Gut zu erreichen, ist ein bestimmtes Temperaturgefälle zwischen dem wärmeabgebenden, dem Heizkörper, und dem wärmeaufnehmenden, dem zu trocknenden Körper, erforderlich. Die Temperatur t_1 des wärmeabgebenden Körpers wird man möglichst hoch wählen, um große Leistung zu erreichen.

Die Naßguttemperatur und Trockenguttemperatur sind aber begrenzt. Die Zahlenreihe II gibt einige Zahlen, wie sie im allgemeinen bei der Trocknung eingehalten werden. Bindend sind diese aber nicht; denn nicht allein die Höhe der Temperatur, sondern auch die Zeit, während deren diese wirkt, ist von großem Einfluß auf die Güte des Trockengutes. So kann Milch, Ei, Casein u. dgl. auf Walzen, die Temperaturen von 100—150° besitzen, in dünner Schicht ohne Schaden getrocknet werden, weil die Berührungszeit zu kurz ist, um das Gut zu überhitzen. Dagegen kann niedrige, langdauernde brütende Hitze häufig viel schädlicher wirken.

Dagegen kann zu hohe Temperatur schädlich auf die Farbe durch Ent- oder Verfärbung, körperliche Form (Schwinden, Risse, Austreiben von Krystallwasser), chemische Eigenschaften durch Umsetzen (Koagulieren, Zersetzen), durch Verflüchtigen des Feststoffes (Sublimieren; Salmiak) wirken. Nur von Fall zu Fall kann für jedes Trockengut das Richtige gefunden werden. Bei chemischen Verbindungen sind die Geschwindigkeit und der Grad der Veränderung, welche bei der Trocknung als verlustbringende Zersetzung in Erscheinung tritt, in außerordentlichem Maße von der Temperatur abhängig. Im allgemeinen nimmt die Zersetzung mit je 10° Temperaturerhöhung um ungefähr das Doppelte zu. Beträgt diese z. B. bei einem bestimmten Körper bei 20° in einer Stunde 0,25% seiner Gewichtsmenge, so ist dieser durch die Zersetzung entstehende Verlust bei 30° 0,5%, bei 40° 1%, bei 50° 2% und bei 100° schon 64%. Müßte dann die Trocknung auf 3h ausgedehnt werden, um die nötige Trockenheit zu erzielen, so wäre beispielsweise bei einer Trockentemperatur von 90° schon vor dieser Zeit der betreffende Körper vollkommen zersetzt und verdorben.

Zahlenreihe II.

	Naßgut beim Eintritt in den Trockner		Trockengut beim Austritt aus dem Trockner	
	Höchsttemperatur t_2	% Feuchtigkeit f_N	Temperatur t_3	% Feuchtigkeit f_T
Biertreber	55	70–80	–	10
Bittersalz	45	–	45	–
Casein	30	50–60	40–70	–
Fischabfälle	–	65–75	80–120	10–14
Garne und Gewebe	35	50	60–75	–
Getreide	30–45	15–20	50–60	10–12
Haare	30	35–50	50	–
Kartoffeln	–	75	100	12–15
Kopra	30–40	36	60	10
Laubholz	40	17–35	–	–
Leder	30	50–65	40	–
Leimgallerte	20–25	90–70	50	–
Malz	60	40–50	–	4–8
Nadelholz	–	10–40	50–90	–
Pappe	50	50–70	–	3
Rübenblätter	100	75–85	–	10
Stärke	40	40	60–70	20–3
Teigwaren	25–40	35	100–50	10
Tonwaren	10–80	25	80–120	–
Torf, frisch	100–200	90	100	10–50
Wäsche	45	50	50	10
Ziegel	70	16	500	10–0,0
Zuckerrübenschnitzel	100–120	70–85	100	10–12

H. Die Größe der Oberfläche. Damit der Körper gut durchgetrocknet wird, muß die zugeführte Wärmemenge (die durch die Oberfläche in den Körper eindringen kann) gleich der zum Anwärmen und zum Abdampfen der Feuchtigkeit notwendigen Wärmemenge $F_D \cdot Q$ sein.

Die in den Körper eintretende Wärmemenge W_3 ist unter Beachtung der Formel 4 (Bd. I, 4):

$$W_3 = F \cdot U \cdot K \cdot Z. \qquad (7)$$

Soll keine zu starke Austrocknung an der Oberfläche erfolgen, soll eine Überhitzung vermieden werden, dann muß die durch die Oberfläche F eintretende Wärmemenge W_3 auch in dem Körper sich ebensoschnell ausbreiten können. Dieser Weiterfluß der Wärme ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit λ des Gutes und von der Dicke δ. λ können wir nicht beeinflussen, wohl aber die Dicke δ möglichst vermindern, in „Dünnschichten" trocknen, um einen schnellen Wärme- und Temperaturausgleich zu erlangen. Die Trockenzeit Z nimmt also mit größerer Oberfläche und kleinerer Körperdicke ab. Deshalb ist Vorzerkleinerung des Naßgutes nützlich, sei es durch Zerbrechen, Schnitzeln, Auswalzen, Mahlen, Pressen in Fäden oder Röhren (Schießpulver, Nudeln), Ausbreiten in dünnen Schichten (Dünnschichttrockner), Zerstäuben durch Düsen oder Schleuderteller. Nach Formel 7 ist die Trockenzeit Z auch umgekehrt proportional der Oberfläche F. Doppelte Oberfläche des Gutes bedingt halbe Trockenzeit (wenn sie natürlich allseitig von der Wärmezufuhr gleichmäßig betroffen wird). Die Zahlenreihe III zeigt eine Übersicht über die Wirkung der Zerkleinerung, wenn z. B. 1 l eines Gutes, als Kugel 125 mm Durchmesser besitzend, auf solche von 5, 1 oder 0,1 mm Durchmesser zerkleinert bzw. umgeformt wird.

Zahlenreihe III.

Kugeldurchmesser d		Inhalt einer Kugel $\frac{\pi \cdot d^3}{6}$	Aus 1 l entstehen	
			Anzahl Kugeln	Gesamtoberfläche F dieser Kugeln
mm	m	mm^3		m^2
125	0,125	1 000 000,0	1	0,049 088
5	0,005	65,4	15 290	1,200 886
1	0,001	0,523	1 912 045	6,003 821
0,1	0,0001	0,000 523	1 921 045 000	60,038 213

Dann steigt die Oberfläche von 0,049 m^2 auf 60,038 m^2, oder, wenn die Trockenzeit einer Kugel von 125 mm Durchmesser 8 Tage erfordert, trocknen die 1 921 045 000 oder ungefähr 2 Milliarden Kügelchen in einer Trockenzeit von nur $Z = 8 \cdot 24 \cdot 60 \frac{0{,}049}{60{,}038} = \sim 1'$. Würde man die Kugel von 125 mm Durchmesser dagegen zu einem dünnen Blatt von 0,1 mm Dicke und 1 mm Breite auswalzen, dann würde das Blatt eine Länge von 10 m annehmen, und zur Wärmeaufnahme eine Oberfläche von $O = 2 \cdot 10 = 20$ m^2 zur Verfügung stellen. Die Trockenzeit würde dann von 8 Tagen auf $Z = 8 \cdot 24 \cdot 60 \cdot \frac{0{,}049}{20} = \sim 3'$ abgekürzt. Deshalb trocknen Stoffe mit großer Flächenausdehnung (Tücher, Papiere, Teigwaren, ausgestrichene Farben), die gleichzeitig eine geringe Schichtdicke besitzen, schnell.

Ist die Schichtdicke gegeben und kann sie nicht vermindert werden, dann muß man den Temperaturunterschied $U = t_1 - \left(\frac{t_2 + t_3}{2}\right)$ vermindern und eine entsprechende Verlängerung der Trockenzeit anstreben, wenn durch zu schnelle oberflächliche Austrocknung, während der Kern feucht bleibt, Spannungen und unerwünschte Risse auftreten (z. B. Bretter, Tonformlinge, Zuckerbrote, Cellonstäbe bilden Blasen; solche von 30 *mm* Durchmesser erfordern 2 Monate Trockenzeit, von Celluloid etwa 1 Jahr). Um diese zu vermeiden, muß z. B. bei einer Trockentemperatur $t_1 = 30-40^0$ für Laubhölzer und $50-95^0$ für Nadelhölzer mit folgenden Trockenzeiten gerechnet werden:

Für Hölzer von einer Dicke von . . .	25	50	75	100	150	200 *mm*
Trockenzeit *Z*	1	2	2–3	2–4	3–7	4–10 Wochen.

Nicht immer ist es zulässig, zwecks Trocknung die Körper zu zerkleinern. Über körperliche Größen s. *Chem. Apparatur* **1930**, 88. Viele Körper müssen ihre besonders geformte Gestalt beibehalten, trotzdem dadurch die Trocknung große Schwierigkeiten bereitet und nur langsam vorgenommen werden darf, um ein zu schnelles Entfeuchten der Oberfläche und Naßbleiben des Kernes zu verhindern. Über Vorgänge beim Trocknen geformter, sandiger Körper s. *Chem. Apparatur* **1928**, 74. – Schmelzhäfen für optische Gläser benötigen 7 Monate, um rissefrei zu trocknen. – Das Verfahren der Feuchtigkeitstrocknung für keramische Betriebe bezweckt, die Trocknungsgeschwindigkeit so zu regeln, daß diese nicht größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers im Ton (K. ENDELL, *Chem. Apparatur* **1926**, 167). Die gleichmäßige Durchtrocknung wird beschleunigt, wenn man die großen, dicken Körper vorgewärmt, überhitzt, in den Trockner bringt (z. B. *D. R. P.* 224 708). Zuckerbrote werden auf höhere Temperaturen vorgewärmt, ohne daß dabei Trocknung erfolgt, und dann in Vakuumtrockner gebracht, so daß über den ganzen Querschnitt von innen heraus durch die Körperwärme Verdampfung der Feuchtigkeit erfolgt.

I. Fortschaffen der Dämpfe. In den Trocknern erfolgt:

A. die Trocknung mit mehr oder weniger erwärmten Gasen bzw. erwärmter Luft, die ihre Wärme an das Naßgut abgeben; *a)* durch unmittelbare Berührung mit Verbrennungsgasen; *b)* durch Berührung mit erwärmter Luft; *c)* durch unmittelbare Berührung mit Heizflächen, unter Benutzung von Luft zum Fortschaffen der Wasserdämpfe (es sind dies sog. Lufttrockner);

B. die Trocknung ohne Luft, im Vakuum, wobei die Wärme an das Naßgut abgegeben wird *a)* durch unmittelbare Berührung mit Heizflächen; *b)* durch Strahlung von geheizten Flächen aus; *c)* durch gleichzeitige Berührung und Strahlung (sog. Vakuumtrockner).

A. Lufttrockner. Die zum Austreiben der Feuchtigkeit notwendige Wärme wird in den Lufttrocknern mit Hilfe der Luft an das Naßgut herangebracht. Je heißer die Luft ist, umsomehr Wärme kann sie an das Naßgut bei ihrer Abkühlung abgeben, und umsoweniger Luft benötigt man zur Austrocknung einer bestimmten Menge. Die Höhe der Lufttemperatur ist aber begrenzt durch die Art des Trockenguts, welches meistens nicht über eine bestimmte Temperatur erhitzt werden darf. Die Luft muß aber auch, wie schon unter Verdunsten gesagt, die in Dampfform übergegangene Feuchtigkeit aufnehmen können. Nach Tabelle I ist die Wasseraufnahmefähigkeit umso höher, je wärmer die Luft ist, so daß sich auch daraus die Forderung nach hoher Luft- bzw. Trockentemperatur ergibt.

Beim Trocknen sinkt die Lufttemperatur, und doch nimmt der Wärmeinhalt nicht ab (obwohl dies widersinnig erscheint), weil die in Wasserdampf übergegangene Feuchtigkeit diese freiwerdende Luftwärme wieder aufnimmt. Ist die Luft so weit abgekühlt, daß sie sich ihrem Sättigungspunkt nähert, dann ist sie verbraucht und muß ausgestoßen oder nachgewärmt werden (s. unter Stufentrockner).

Für die verschiedenen Verhältnisse die Vorgänge zu berechnen, ist hier nicht möglich. Ein Beispiel zeigt aber leicht den Rechnungsgang. Es sei angenommen, die Trockentemperatur am Ausgang sei $t_5 = 40^0$, die Abluft solle mit $W_2 = 60\%$ Feuchtigkeit gesättigt abziehen. Nach Tabelle I genügen dann für die Abführung von 1 *kg* Wasserdampf nicht 24,1 m^3 Luft; sondern es sind $\frac{24,1}{0,6} = 40,0\,m^3$ Luft notwendig oder 44 *kg*. Die mit $t_4 = 10^0$ in den Trockner eintretende Luft muß nun so hoch

über die Austrittstemperatur $t_5 = 40^0$ erwärmt werden, daß sie die für die Vorwärmung, Verdampfung und Deckung der Abkühlungsverluste nötige Wärme bei der Abkühlung im Trockner abgeben kann. Sind zur Vorwärmung und Abkühlung für 1 *kg* Wasser aufzuwenden 620 *W. E.* und für die Wärmeverluste 20% (je nach dem Trockner verschieden), also $620 \cdot 0{,}2 = 124$ *W. E.*, insgesamt $620 + 124 = 744$ *W. E.*, so müssen die 44 *kg* Luft dann, bei einer spezifischen Wärme von 0,2375, erwärmt werden auf:

$$50 + \frac{744}{44 \cdot 0{,}2375} = 50 + 70 = 120^0.$$

Insgesamt sind in diesem Lufttrockner aufzuwenden:

Verdampfen und Anwärmen	$Q = 620$ *W. E.*
Abkühlungsverluste	124 „
Die mit 50° den Trockner verlassenden 44 *kg* Luft entführen $44 \cdot (50-10) \cdot 0{,}2375 =$	418 „
	$Q_1 = 1162$ *W. E.*

Falls die Erwärmung durch Heizdampf erfolgt, dessen Kondenswasser warm abläuft und dann für 1 *kg* etwa 530 *W. E.* abgibt, wären zum Austrocknen von 1 *kg* Wasser $\frac{1162}{530} = 2{,}2$ *kg* Heizdampf aufzuwenden. Dieser Aufwand wird gemäß dem Luftaufwande nach Tabelle I umso kleiner, mit je höherer Temperatur man trocknet, mit je höherer Temperatur t_5 die Abluft den Trockner verläßt. Umgekehrt wird er umso höher, mit je niedrigerer Temperatur man trocknen muß.

Die größte Wirtschaftlichkeit einer Lufttrockenanlage hängt somit davon ab, daß die Luft mit möglichst hoher Temperatur und voll gesättigt den Trockner verläßt. Dann wird die zugeführte Wärme am besten ausgenutzt.

Während die Wärmewirtschaft hohe Temperaturen fordert, bedingt die Güte des Trockenguts mehr oder weniger niedrige Temperaturen. Der Trockner, der den mittleren Ausweg bietet, dürfte in bezug auf die Gesamtwirtschaftlichkeit der beste sein. Bei Lufttrocknern soll auch die Luft das Naßgut leicht durchdringen, und die Brüden bzw. die mit Feuchtigkeit beladene Luft muß leicht entweichen können. Anderenfalls erfolgt eine zu langsame Trocknung. Die Oberflächenschichten werden ausgetrocknet und überhitzt, während der Kern feucht bleibt.

Die Trocknung im Freien, unbedeckt oder in seitlich offenen Schuppen, ist abhängig von der Sättigung der Luft mit Wasserdampf, welche von den Witterungsverhältnissen und der Jahreszeit beeinflußt wird. Die Sättigung beträgt im Mittel etwa 75%, so daß die Luft immer noch Feuchtigkeit aufnehmen kann. Der Wechsel zwischen kalt und warm, Sonnenschein, Wind, Feuchtigkeit und Regen macht sie trotz der geringen Betriebskosten doch meistens für die chemische Industrie ungeeignet, die ihre Stoffe unabhängig vom Witterungseinfluß erzeugen und verarbeiten will; wohl aber kommt sie häufig noch für das Trocknen von Ziegeln, Braunkohle, Torf, Holz, Gewebe, Wäsche, Häuten u. dgl. in Betracht. Man kann mit einer Abdunstung von 0,25—5 *kg* Wasser für 1 m^2 Oberfläche in 24^h rechnen.

Für braunen Wiesentorf, mit Holz, Schilf und Wurzelfasern vermischt, aus der Gegend von K.-Wusterhausen ergaben sich bei gewöhnlich von Hand geformtem Stichtorf folgende Werte (P. Hörnig, Moornutzung und Torfverwertung, S. 444, 1915). Die frischen Torfstücke hatten die Ziegelabmessungen $300 \times 150 \times 116$ *mm* $= 0{,}0052$ m^2 Oberfläche, 265 *g* Naßgewicht und 0,335 *l* Inhalt.

Dieses Stück verlor durch Wasserverdunstung nach	2	4	6	8	14 Tagen
Wasser in % vom Anfangsgewicht	22,3	39,5	47,4	53,3	79,3%
Täglich verdunsteten somit, bezogen auf 1 m^2 der ursprünglichen Oberfläche . . . . etwa	5,9	3,8	2,9	2,3	1,6 *kg*

Das lufttrockene Trockenstück hatte die Abmessung von $200 \times 75 \times 60$ (?) *mm* bei einem Endgewicht von 36,3 *g*.

Für chemische Betriebe kommen deshalb meistens nur Lufttrocknungen in geschlossenen Räumen oder Apparaten mit künstlicher Wärmezufuhr in Anwendung. Bei der Bewegung der Luft durch den Trockner vom Eingang zum Ausgang findet eine allmähliche Abkühlung durch die Wärmeabgabe statt, und ihr Feuchtigkeitsgehalt nimmt zu. Die Wirksamkeit der Luft nimmt immer mehr ab.

Bei unzweckmäßigen Lufttrocknern kühlt sich die Luft 1. zu schnell ab, der weitere Teil des Trockners bleibt wirkungslos; 2. sättigt sie sich zu schnell mit Feuchtigkeit; die Temperatur sinkt unter den Taupunkt, und die im Vorderteil des Trockners aufgenommene Feuchtigkeit schlägt sich hinten wieder auf dem Trocken-

gut nieder; 3. verläßt sie den Trockner zu heiß und ungesättigt; dann ist der Trockner für die betreffende Leistung zu klein und vielleicht auch unzweckmäßig gebaut.

Wichtig ist die richtige Wahl der Eintrittstemperatur t_4 der Frischluft, die Luftmenge, innige Durchmischung, zwangsweiser Lauf der Luft durch den Trockner mit nicht zu geringer Geschwindigkeit v_1. Dabei kann auch das Trockengut selbst in Bewegung gehalten werden.

Steht das Gut still ($v_2 = 0$) und bewegt sich nur die Luft, so spricht man von Nicht- oder Querstromapparaten; bewegen sich Luft und Gut in gleicher Richtung, so spricht man von Gleichstromapparaten; bewegen sich Luft und Gut in entgegengesetzter Richtung, so hat man es mit Gegenstromapparaten zu tun.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt einen allgemeinen Überblick über die Stromrichtung und die dafür in Frage kommenden Trockenarten.

Die Trockenluft und das Gut bewegen sich zueinander im:

	Nichtstrom	Querstrom	Gleichstrom	Gegenstrom
Bewegungsrichtung der Luft v_1	→	↓	→	→
„ des Gutes v_2	ruhend	ruhend	→	←
In Anwendung kommende Bauart der Trockner	Kasten, Darren, Haufwerk, Gießformen, Stuben, Trockenhäuser		Tunnel-, Kanäle-, Schächte-, Trommel-, Bänder-, Walzen-, Mulden-, Röhrentrockner.	

1. Gleichstromtrockner $\genfrac{}{}{0pt}{}{\rightarrow\text{Luft}}{\rightarrow\text{Gut}}$. Die heiße und relativ trockene Frischluft trifft mit dem frischen Naßgut zusammen, so daß infolge des großen Temperatur- und Feuchtigkeitsgefälles schon im ersten Teil des Trockners die größte Wassermenge ausgetrieben wird. Die Wasserverdampfung ist hier so lebhaft, daß im übrigen Teil des Trockners nur noch wenig Wasser dem Gut entzogen zu werden braucht. Dies ist begründet mit dem hohen Temperaturunterschied U, der natürlich einen großen Wärmeübergang bewirkt. Dabei ist dann aber große Gleichmäßigkeit des Trockengutes nötig, sonst werden die kleineren Stücke zu schnell ausgetrocknet, überhitzt und verbrannt.

Feine Teilchen solchen Trockengutes, welches leichter ist als das Naßgut (z. B. Zuckerrübenschnitzel), werden im Luftstrom schneller durch den Trockner getragen, die Trockenzeit wird abgekürzt und die Gefahr der Übertrocknung vermindert.

Die Anwendung hoher Frischlufttemperaturen ist bei sehr feuchten Stoffen möglich, weil die lebhafte Wasserverdampfung (die mit Wärmebindung zusammenhängt) eine Überhitzung über den Siedepunkt erschwert.

Rübenschnitzel mit 70–90% Wasser können durch Feuergase mit Temperaturen von $t_4 = 300$ bis 700° getrocknet werden.

Bei Getreide mit nur 25% Wasser darf die Temperatur der Heizgase dagegen $t_4 = 200°$ nicht übersteigen.

Die Abb. 51 zeigt die Zustände, die in einem Gleichstromtrockner eintreten können.

a ist die Temperaturlinie (t_4 bis t_5) der Heizgase, die durch die Vorwärmung des Naßgutes, Verdunstung der Feuchtigkeit und Deckung der Abkühlungsverluste sich allmählich abkühlen. Die Linie *b* zeigt dagegen die langsame Erwärmung des Trockengutes (t_2 bis t_3) unter gewöhnlichen Verhältnissen. Erfolgt die Trocknung durch zu viel oder zu heiße Gase, dann wird das Gut bis auf die Heizgastemperatur erhitzt; b_1 erreicht *a* z. B. bei *c*; da dann keine Trocknung mehr möglich ist, *a* und b_1 sich gleichmäßig abkühlen, so wäre das Ende *d* des Trockners überflüssig. Erhöht man die Erhitzungstemperatur noch mehr, dann kann die Trockenguttemperatur über die Entzündungstemperatur steigen; Verbrennungen und Staubexplosionen sind die Folge.

2. Gegenstrom $\genfrac{}{}{0pt}{}{\leftarrow\text{Luft}}{\rightarrow\text{Gut}}$. Baulich sind im allgemeinen die Gegenstromtrockner von den Gleichstromtrocknern nicht verschieden. Die Frischluft tritt dort in den Trockner ein, wo das Trockengut den Trockner verläßt. Die Bewegung erfolgt in entgegengesetzter Richtung, also im Gegenstrom (Abb. 52). Da das trockene Gut mit den wärmsten Heizgasen in Berührung kommt, so ist hier stets eine starke Überhitzung des Trockengutes zu befürchten. Nur wo diese gegen Ende der

Trocknung nicht schädlich ist, wohl aber anfangs das feuchte Gut sehr langsam angetrocknet werden muß (Tonformlinge), ist diese Trocknungsmethode anwendbar.

Beim Eintritt des Naßgutes herrscht ein geringes Temperaturgefälle $U = t_5 - t_2$, deshalb langsames, gelindes Vortrocknen; aber beim Austritt des Trockengutes steht ein hohes Temperaturgefälle zur Verfügung $U = t_4 - t_3$, so daß ein scharfes Nachtrocknen erfolgt (Malz trocknen und rösten).

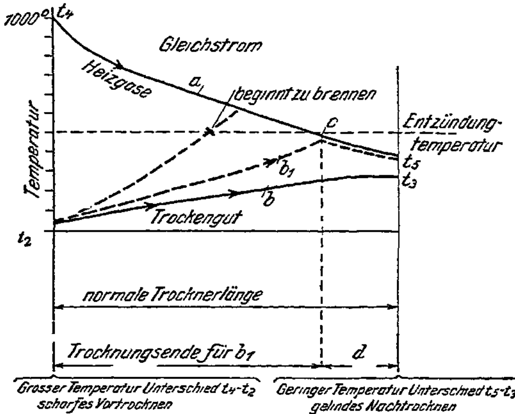


Abb. 51. Vorgänge in einem Gleichstromtrockner.

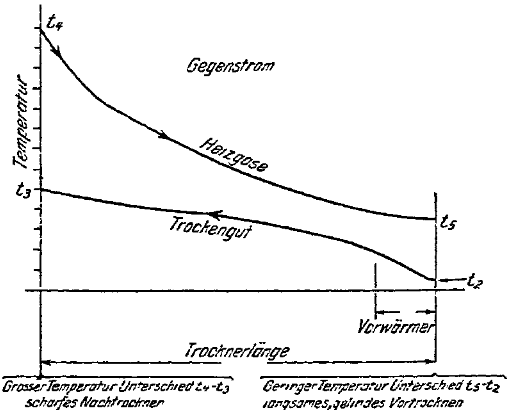


Abb. 52. Vorgänge in einem Gegenstromtrockner.

Die Temperaturunterschiede zwischen den Heizgasen und dem Gut sind insgesamt kleiner als beim Gleichstromverfahren, so daß die Trockenleistung eines bestimmten Trockners beim Gegenstrom kleiner ist als bei Gleichstrom.

Die künstlich erwärmte Luft muß bewegt werden durch natürlichen Auftrieb mittels Schornsteins oder zwangsweise durch Luftsauger, Druckgebläse, die sog. Ventilatoren (s. Bd. IV, 704). Dabei dient die Luft nicht nur für die Wärmezufuhr an das Feuchtgut, sondern gleichzeitig als Träger für die Wasserdämpfe, um diese abzuführen. Es ist im Lufttrockner deshalb ein steter Wechsel nötig zwischen der frisch eintretenden heißen Luft, die die Wärme an das Feuchtgut abgibt, und der abgekühlten, mit Feuchtigkeit mehr oder weniger gesättigten und abzuleitenden Abluft.

In der Abluft ist die Feuchtigkeit dampfförmig; sie entführt also diese latente, nicht fühlbare Dampfwärme dem Trockner, außerdem auch die fühlbare, über der Außentemperatur liegende Luftwärme. Diese auszunutzen ist das Bestreben vieler Trockenverfahren, z. B. dadurch, daß ein Teil der Luft im Kreislauf immer wieder (Abb. 53) durch Ventilator *a* zurückgeführt wird, wieder erhitzt, mit Frischluft vermischt und weiter aufnahmefähig gemacht wird.

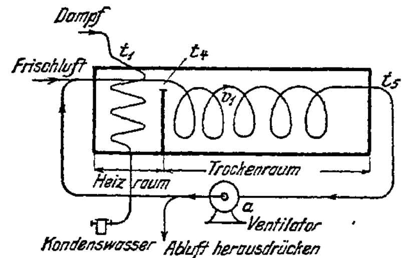


Abb. 53. Trocknung durch Umwälzung der Trockenluft.

Diese Verfahren arbeiten mit „Umwälzung" der Trockenluft. Dabei kann man im Trockner hohe Luftgeschwindigkeit einhalten, je nach der Leistung des Ventilators *a*. Zieht man 5fache Umwälzung gegenüber der einfachen im Ablufttrockner vor, dann hat man 5fache Geschwindigkeit v_1 und entsprechend schnellere Trocknung, weil die Wärmeübertragung mit der Geschwindigkeit v_1 zunimmt. Nach der bekannten Formel ist die Wärmemenge, die durch 1 m^2 bei 1° Temperaturunterschied übertragen wird (s. auch Bd. I, 5): $K = 2 + 10\sqrt{v_1}$ für $v = 1 - 100\, m$/Sek. . . . . (7).

Ist im gewöhnlichen Ablufttrockner $v_1 = 0{\cdot}5\, m$, so wird $K_1 = 9{,}07$, im Trockner mit Umwälzung $v_1 = 2{\cdot}5\, m$, so wird $K_2 = 17{,}8$, oder die Trocknung erfolgt $\frac{K_2}{K_1} = \infty\, 2$ mal schneller, allerdings unter Kraftaufwand für den Ventilator. Wir wissen auch, daß man im Winde schneller trocknet als in freier, aber windstiller, ruhender Luft.

Die Umwälztrocknung hat außerdem den Vorteil, daß die Abluft sich höher sättigt, also die Wärmeausnutzung besser wird. Größere Temperaturunterschiede im Trockner werden vermieden; bei 5fachem Umlauf der Luft beträgt er nur $^1/_5$ der im Trockner mit einfachem Abzug, so daß eine schädliche stellenweise Übertrocknung vermieden wird.

Einen nach diesem Grundsatz arbeitenden Trockner der SCHILDE-HAAS-UNION, Hersfeld und Lennep, zeigt die Abb. 54.

Bei diesem Wagentrockner sind quer zur Längsachse im oberen Kanalteil eine Reihe von Lüftern eingebaut, welche die Luft waagrecht und quer zur Kanalachse durch das Wagengestell drücken, um sie dann durch die in der Längsrichtung angebrachten Heizrohre anzusaugen. Das Trockengut wird auf den Wagen, welche den Trockenkanal in zwei Reihen durchlaufen, auf der einen Stirnseite des Kanals naß in den Kanal eingefahren und auf der anderen Stirnseite trocken entnommen. Die Weiterbewegung der Wagen im Kanal erfolgt schrittweise, u. zw. durch eine elektromotorisch arbeitende Vorschubeinrichtung. Bei kleinen Anlagen bzw. geringen Vorschubgewichten wird diese auch mittels Handwinde betätigt. Auch für ununterbrochenen Betrieb kann

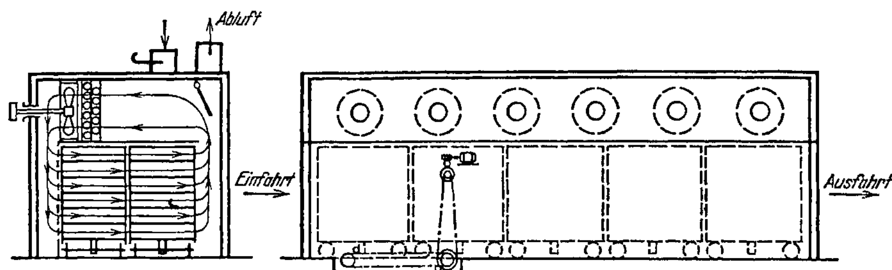


Abb. 54. SCHILDE-Wagentrockner der SCHILDE-HAAS-UNION, Hersfeld und Lennep.

die Weiterbewegung hergerichtet werden. Die Beschickung des Kanals geschieht absatzweise in bestimmten Zeitabständen, so daß auf der Beschickungsseite jeweils zwei Wagen eingefahren und auf der Ausfahrtseite gleichzeitig zwei Wagen mit getrocknetem Gut ausgestoßen werden. Die Wagentrockner erlauben die allgemeinste Anwendung für verschiedene chemische und vegetabile Stoffe, wenn es sich um die Trocknung größerer Mengen handelt. Die Gestellwagen können mit Horden versehen werden und sperriges Gut, lose Wolle, Baumwolle, Haare u. s. w. aufnehmen. Textilgarne und Spulen werden auf Querstäben aufgehängt bzw. aufgereiht.

Die Umwälztrocknung findet neuerdings Anwendung auch in Trockenräumen durch Einbau des Patent-Umluft-Zellengebläses der SCHILDE-HAAS-UNION, Hersfeld und Lennep. Dieses Gebläse besteht aus einer Anzahl Schraubenventilatoren, die in hintereinander angeordneten Zellen eingebaut sind. Die Schraubenflügel laufen auf einer gemeinsamen Welle und erzeugen durch die eigenartige Konstruktion der Zellen auf der ganzen Länge des Raumes einen gleichmäßigen, einheitlichen, umlaufenden Luftstrom, wodurch eine große Gleichmäßigkeit hinsichtlich Verteilung der Luft- und Wärmemengen erzielt wird. Die Zellen sind so ausgebildet, daß sowohl der Ausblas als auch der Rücksaug der Luftwalze in beliebiger Richtung erfolgen kann. Auch zum Einbau in Trockenkanäle findet das Patent-Zellengebläse Verwendung.

3. Stufentrocknung. Da die Wärmewirtschaft eine hohe Ablufttemperatur verlangt, so bedingt dies auch eine bedeutend höhere Eintrittstemperatur t_4, die häufig unzulässig ist. Man ist gezwungen, die Frischluft mit niedrigerer Temperatur in den Trockner eintreten zu lassen. Sie nimmt dann einen Teil der Feuchtigkeit auf, kühlt sich dadurch auf t_5 ab und wird nun wieder durch eingebaute Heizkörper auf t_4 erhitzt (Abb. 55). Hierdurch wird die Luft wieder fähig, Feuchtigkeit aufzunehmen. Durch diese stufenweise Erwärmung und Abkühlung ist die jeweilige Heiztemperatur wesentlich niedriger als bei einstufigem Trocknen, so daß das Trockengut weniger geschädigt wird, und doch kann gegen Ende der Trocknung die Endtemperatur und die Sättigung hochgehalten werden zwecks günstiger Wärmeausnutzung. Um empfindliches Trockengut nicht zu schädigen, wird man die Menge der umwälzenden Luft und die Anzahl der Ventilatoren, die die Umwälzung bewirken, so wählen, daß der Temperaturunterschied zwischen Trockenluft und Trockengut nicht über 5—6° steigt (Trockenkammern von FRIEDR. HAAS, Lennep, *Chem. Apparatur* **1929**, 39).

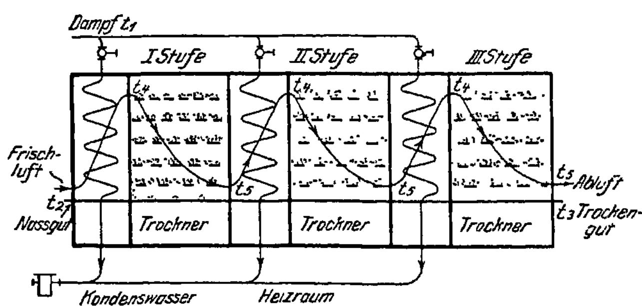


Abb. 55. Stufentrocknung.

Vielfach wird die Rückgewinnung nicht nur der fühlbaren, sondern auch der latenten Dampfwärme angestrebt, indem die Abluft (Feuchtluft) durch die Frischluft abgekühlt und ein Teil des Wasserdampfes kondensiert wird, wobei er seine Wärme an die Frischluft und das Feuchtgut unter Zwischenschaltung trennender Metallwände (Heizflächen) abgibt. Dies ist auch besonders nützlich, wenn Lösungsmittel sich im Naßgut befinden, die wiedergewonnen werden sollen.

Auch die Wärme des austretenden Trockengutes sucht man dadurch nutzbar zu machen, daß man diese für die Trocknung verwendet. Zu dem Zwecke wird erst die Luft über die Heizung geleitet, dann über das frische Naßgut (welches erst wenig Wasser verlor) und darauf über das Trockengut, welches schon den größten Teil seiner Feuchtigkeit verloren hat. Dabei treten folgende Vorgänge ein: Die Luft erfährt in der Heizanlage eine Temperatursteigerung; dann trifft sie auf Naßgut, dieses erwärmend; ihre Wärme wandelt sich teilweise in Dampfwärme um, dabei abkühlend. Jetzt wird die Luft umgeleitet und trifft auf ein Trockengut, das schon einen großen Teil seiner Feuchtigkeit verloren hat; dieses Trockengut gibt nun weitere Dampfwärme ab, die in den Luftstrom übergeht. Die Temperatur der letzteren wird dadurch nicht geändert, nur die des Trockengutes vermindert. Die zur Erwärmung des Trockengutes und seiner Träger aufzuwendende Wärmemenge kann fast restlos im Trockenraum zur Erzeugung von Dampfwärme zurückgewonnen werden. Bei anderen Trocknungsarten wird diese Wärme erst außerhalb des Trockenraumes abgegeben und geht somit für die Trocknung zum allergrößten Teil verloren (nur eine geringe Menge wirkt nachtrocknend an der Luft).

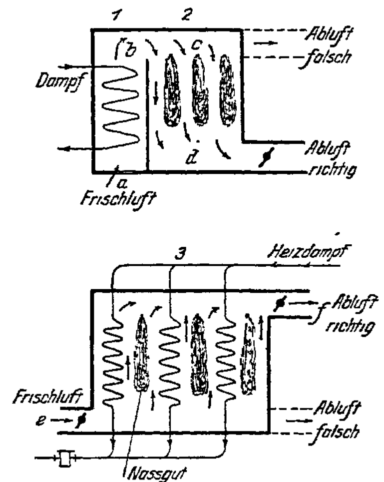


Abb. 56. Schema des Weges der erwärmten Luft in Trockenräumen.

Für die Wärmewirtschaftlichkeit selbst ist es ganz gleichgültig, mit welchen Temperaturen im Lufttrockner gearbeitet wird (ob hohen oder niedrigen, auf- und absteigenden); maßgeblich sind lediglich, und darauf muß immer wieder hingewiesen werden, die Endtemperatur und Endfeuchtigkeit, die die abziehende Luft besitzt. Die noch viel herrschende Ansicht, daß es vorteilhaft ist, die Abluft mit möglichst geringer Temperatur fortzulassen, es sei schade um jeden Grad, mit dem die Abluft den Trockner verläßt, ist irrig. Die Luftmenge soll man auf das geringste Maß vermindern; dann steigt die Ablufttemperatur, und der Trockner muß so durchgebildet sein, daß sich die Luft so weit wie möglich sättigt.

Dort, wo in der Trockenanlage die Luftbewegung durch natürlichen Auftrieb erfolgt, bedingt dies, Rücksicht auf die Endtemperatur zu nehmen. Sowenig, wie man z. B. im Dampfkesselfeuer beliebig heruntergehen kann, um genügenden Schornsteinzug zu erhalten, sowenig kann man hier beliebig heruntergehen. Dampfkesselschornsteine verlangen 200—250°; da diese in den Trocknern fast selten zur Verfügung stehen, so wird man sich von dem natürlichen Luftzug freihalten und künstliche Bewegung hervorrufen durch Ventilatoren (s. Exhaustoren, Bd. IV, 704).

Vor allen Dingen ist es notwendig, die aus verschiedenen *spez. Gew.* der Luft im Trockner sich ergebenden natürlichen Störungen zu beachten und die weitere Beeinflussung der Bewegung nicht zu stören. Sonst arbeitet die Trocknung mangelhaft, ungleichmäßig und mit schlechtem Wirkungsgrad, was nur durch verstärkte künstliche Mittel etwas ausgeglichen werden kann, die ihrerseits unnütz Kraft beanspruchen.

Es sind folgende Fälle bei der natürlichen Strömung zu beachten (Abb. 56):

1. Luft wird erwärmt, ohne daß sich der absolute Wassergehalt ändert; dann nimmt das *spez. Gew.* ab, und die Luft treibt nach oben. Das ist der Fall im Heizapparat, wenn er getrennt vom Trockenraum ist. Also Bewegung von *a* nach *b*.

2. Nimmt die Luft Feuchtigkeit auf und fällt dabei ihre Temperatur, dann steigt ihr *spez. Gew.*; sie wird schwerer und sucht als natürliche Bewegung nach unten zu fließen. Dies ist der Fall, wenn die warme Luft an dem Naßgut vorbeistreicht. Die Luft soll nach unten sinken können, von *c* nach *d*.

3. Wird der Luft Feuchtigkeit aus dem Naßgut zugeführt und gleichzeitig durch Heizung die Lufttemperatur auf gleicher Höhe erhalten oder gar erhöht, dann nimmt das *spez. Gew.* ab, und die feuchte Luft steigt nach oben. Die Frischluft muß unten bei *e* ein- und die Abluft oben bei *f* abgeleitet werden (s. G. KIPPE, Das Trocknen der Kunstseide, insbesondere der Einfluß der Stärke und Richtung des Luftstromes auf die hängenden Strähnen (*Chem. Apparatur* **1929**, 57).

In vorhandenen Trockenanlagen kann man durch Papierfähnchen die natürliche Luftbewegung leicht feststellen und falsche Strömungen durch geeignete Maßnahmen (Führungswände, Verlegung der Heizkörper) regeln.

B. Vakuumtrockner. Wird die Luft von der Berührung mit dem Gut vollkommen zurückgehalten, dann muß das Naßgut bis auf den *Kp* der Flüssigkeit gebracht werden, um abdampfen zu können. Es findet keine Verdunstung statt. Die Vorgänge in bezug auf die Wirkung sind deshalb einfach und übersichtlich, weil es sich hier nur noch um die einfache unmittelbare Überführung der Flüssigkeit in die Dampfform handelt. Man ist unabhängig von der Luft, ihrer Menge, Temperatur beim Ein- und Austritt, ihrer Feuchtigkeit und Reinheit. Der Vorgang der Trocknung unter Vakuum ist ein unmittelbarer Anschluß an die eigentliche Verdampfung unter Vakuum (Abdampfung, Bd. **I**, 24). Es ist keine scharfe Grenze zu finden, wo die Verdampfung des dünnen und schließlich dicken Extrakts aufhört, und wo die Trocknung dieses dicken Extrakts beginnt.

Man kann den wesentlichen Unterschied zwischen der Trocknung unter Vakuum und der Trocknung an der Luft auch klar erkennen bei der Trocknung von Leimtafeln. Die eingedickte Leimbrühe wird bekanntlich in Schalen ausgegossen, kühlt sich ab und bildet eine Gallerte, die in Scheiben zerschnitten wird, welche als Tafeln auf die Trockennetze gebreitet werden. Bei der Trocknung mit Luft (Bd. **V**, 590) findet allgemein eine Trocknung an der Oberfläche statt. Die Leimtafeln schrumpfen zusammen in der bekannten Form. Bringt man eine solche Leimgallerte aber in einen Vakuumtrockenschrank, so bildet sich Dampf an der Oberfläche und im Innern heraus, die Tafel wird schaumig und verliert ihren Zusammenhang. Es entsteht Leimpulver. Man kann im Vakuumtrockenschrank im allgemeinen keine Leimtafeln herstellen, weil das Wasser aus dem Innern heraus zu schnell verdampft.

Der Unterschied zwischen der Verdunstung und Verdampfung ist für viele Stoffe von ausschlaggebender Bedeutung. Bei der Trocknung an der Luft werden die außen trocken werdenden Poren frei, und die Feuchtigkeit wandert infolge der Capillarität von innen nach außen, um einen Ausgleich zu schaffen. Es ist dies aber kein reines Wasser; denn z. B. das Fruchtwasser enthält verschiedene Salze und Stoffe gelöst, die ebenfalls an die Oberfläche wandern, sich dort ablagern und austrocknen. Die Innenräume werden immer leerer, die Oberfläche verkrustet und wird vollständig geschlossen. Die Trocknung wird dann immer schwieriger und schließlich nur mit hohen Temperaturen möglich. Zu scharf an der Luft getrocknete Früchte oder Gemüse nehmen das Wasser nur schwer auf, sind nicht durchzukochen, weil sie nicht aufquellen, und sind daher minderwertig. (Bei der Trocknung von Zuckerbroten an der Luft kann man ebenfalls beobachten, daß die Zuckerlösung nach außen wandert und die Rinde verglast.) Bei Farben, Pasten u. s. w. macht sich dies ebenfalls durch eine unangenehme Krustenbildung, Veränderung der Farbe an den äußeren Schichten gegenüber der inneren bemerkbar. Bei Trocknung unter Vakuum erfolgt die Entfernung des Wassers aus dem ganzen Querschnitt. Ungünstige Anhäufungen an der Oberfläche sind erschwert. Die Schwierigkeit, die innewohnende Feuchtigkeit auszutreiben, ist groß, wenn die Stoffe gegen hohe Hitzegrade empfindlich, breiig und zäh sind, so daß sich bei der Trocknung an der Luft harte Krusten bilden, die den weiteren Austritt der Feuchtigkeit verhindern. Im Vakuumtrockner wird durch die Verdampfung die Decke immer wieder kraterartig aufgeworfen, und neue Stellen werden freigelegt. In der Luft läßt sich 3%iger Kleber infolge seiner Zähigkeit schlecht trocknen bzw. er verdirbt während der langen Trocknungsdauer infolge seiner Empfindlichkeit und verkleistert bei etwa 60–65°. Er wird dagegen in Vakuumtrockenschränken mit Dampf von etwa 0,5 *Atm.* Spannung in $1^1/_2$ - 2ʰ getrocknet, nachdem er zu diesem Zweck auf verschiedenen Blechschalen ausgebreitet ist. Diese sollen wenigstens 60 *mm* hoch sein, weil er anfangs noch flüssig ist und stark schäumt. Bei der Trocknung werden ungefähr 65% Wasser ausgetrieben. Der getrocknete Kleber ist unbegrenzt haltbar. Um die Verseifung der Acetyl-H-Säure zu verhindern, preßt man hydraulisch und trocknet im Vakuumtrockenschrank bei 60°. Nicht nur die niedrige Temperatur, sondern auch die möglichst rasche Trocknung ist in solchen Fällen günstig. Unempfindliche Zwischenprodukte, wie naphthalinsulfosaures Natrium und einfache Azofarbstoffe, werden wohl auch auf einfachen Dampfplatten getrocknet, sogar im Kanalofen im Gegenstromprinzip entfeuchtet, aber auch hier kommt man oft auf die Vakuumtrocknerei, da sie Zeit und Raum spart.

Die Vakuumtrocknung ermöglicht, ein größeres Temperaturgefälle nutzbar zu machen. Verwendet man Abdampf mit 0,5 *Atm.* Überdruck, so besitzt dieser eine Temperatur von $t_1 = 110°$. Im Vakuum verdampft das Wasser bei $t_4 = 40°$, so daß ein nutzbarer Temperaturunterschied von etwa $U = t_1 - t_4 = 70°$ vorhanden ist. Je größer der Temperaturunterschied ist, umsomehr Wärme wird deshalb in derselben

Zeit übertragen. Bei Lufttrocknern erreicht man diesen Temperaturunterschied erst mit Dampf von 4—5 *Atm.*, der eine Temperatur von etwa 150—160° besitzt. Damit ist der Nachteil verbunden, daß das Trockengut durch die Berührung mit dem heißeren Dampf leicht überhitzt wird. Außerdem kann der Abdampf nicht zur Heizung verwendet werden. Gerade die Verwendung von Abdampf ist außerordentlich wichtig. Der Frischdampf, welchen der Kessel erzeugt, kann ohne wesentliche Wärmeverluste Dampfkraft abgeben und kann mit einer Spannung von 0,5—1 *Atm.* noch im Vakuumverdampf- oder Trockenapparat mit Vorteil Verwendung finden. Eine Überhitzung des Trockengutes in den Vakuumapparaten tritt nicht ein, auch wenn ein Teil desselben immer mit der Heizfläche unmittelbar in Berührung kommt, die eine Temperatur von vielleicht 110° besitzt. Es beweist dies z. B. die Trocknung empfindlicher Salze, wie Ammonnitrat, Cyankalium oder Stärke. Dies erklärt sich daraus, daß, solange überhaupt noch Feuchtigkeit in dem zu trocknenden Gut vorhanden ist, die Temperatur unter dem Einfluß des Vakuums nicht über die entsprechende Siedetemperatur des Wassers steigen kann, bei entsprechender Regelung der Wärmezufuhr. Herrscht in dem Vakuumapparat z. B. eine Luftleere von 70 *cm*, so siedet in dieser Luftleere das Wasser bei 41,5°. Führe ich dem Trockengut von außen durch die Beheizung Wärme zu, so wird die geringste Überhitzung sofort bewirken, daß die in den Körperchen vorhandene Wärme in Dampf umgesetzt wird. Dieser Dampf verbraucht diese Wärme und verhindert eine Temperatursteigerung. Man muß bei der strahlenden Erwärmung mit örtlicher Überhitzung rechnen durch zu starke Wärmezufuhr, wenn diese nicht entsprechend geregelt wird. Je höher man die Luftleere wählt, umso niedriger kann man die Trockentemperatur halten. Durch entsprechende Wahl der Luftleere kann man bei beliebig niedrigen Temperaturen arbeiten. Durch entsprechende Wahl der Temperatur des Heizmittels kann man die Verdampfung und Trocknung beliebig schnell vollenden.

Da die Apparate nach außen hin vollständig abgeschlossen sind, so können giftige, bei der Trocknung freiwerdende Dämpfe die Arbeiter nicht belästigen. Damit zusammenhängend ist auch die Staubfreiheit, die Luft fehlt als Trägerin der Staubteilchen. Sie können nicht auffliegen, und somit kann man bei den Vakuumtrockenapparaten meistens gar keine oder nur geringe Staubbildung feststellen. Durch den Fortfall der Luft können Fette sich nicht oxydieren. Dies ist wohl zu beachten; denn bei der Lufttrocknung werden die Stoffe höheren Temperaturen ausgesetzt, und dadurch findet eine starke Oxydation und schädliche Veränderung statt. Häufig ist es erst möglich, leicht flüssige Lösungsmittel vollständig wiederzugewinnen. Genau wie die Luft stets eine gewisse Menge Wasserdampf enthält, so würde sie von den Lösungsmitteln eine bestimmte Menge aufnehmen, die mit einfachen technischen und wirtschaftlichen Hilfsmitteln nicht wieder zu entfernen ist. Bei Vakuumapparaten, wo die Luft fehlt, können die verdampften Lösungsmittel in geeigneten Kondensatoren wieder verflüssigt und wieder gewonnen werden.

Hygroskopische Körper lassen sich an der Luft nur vollständig bei hohen Temperaturen trocknen, weil sie rasch immer wieder Feuchtigkeit aufnehmen, so z. B. Fleischextrakt u. dgl. Unter Vakuum, wo die Feuchtigkeit verdampfen muß, wenn die entsprechende Dampftemperatur erzielt wird, ist die Austrocknung hygroskopischer Körper bei niedrigeren Temperaturen möglich. Bei Sprengstoffen hat außerdem der Fortfall der Luft den Vorteil, daß eine gewisse Explosionssicherheit vorhanden ist; denn die Luft als Überträger fehlt; der sich entzündende Sprengstoff verpufft anfangs drucklos ohne eigentliche Explosionswirkung (s. auch Bd. IV, 745). Das Schießpulver entzündet sich umso schwerer, je verdünnter die umgebende Luft ist; Schießbaumwolle brennt im Vakuum nur langsam ab, die Verbrennungsgase können leicht entweichen, expandieren und können keine hohe Temperatur erreichen (s. *Dinglers polytechn. Journ.* 1892, H. 5; J. BODEWIG, Das Trocknen von Pulver und Sprengstoffen im Vakuum. *Chem. Apparatur* 1930, 253).

Der Unterdruck wird im Vakuumtrockner durch Luftpumpen (Bd. VIII, 558) aufrechterhalten. Um deren notwendige Förderleistung zu vermindern, werden die kondensierbaren Dämpfe genau wie bei dem Vakuumverdampfer verflüssigt, z. B. in Mischkondensatoren (Bd. I, 28). Die erforderliche Ansaugeleistung der Luftpumpe beträgt 40 bis 200 m^3/h für $F_D = 100\,kg$ Wasseraustrocknung, der Kraftverbrauch für 100 m^3/h abzusaugende Luft etwa 2 *PS*.

Da es sich im Vakuumtrockner um reine Verdampfung, keine Verdunstung handelt, ist nur die Wärmemenge aufzuwenden, die erforderlich ist, um das Naßgut anzuwärmen und die Feuchtigkeit zu verdampfen. Die bei den Lufttrocknern noch aufzuwendende Wärme für die Erwärmung der Luft wird hier erspart. Je niedriger man deshalb den Gesamtdruck wählt, je vollkommener die Luft ausgeschlossen wird, umsomehr wächst die Wärmewirtschaftlichkeit; es ist dies eine Tatsache, die von der Vakuumverdampfung her allgemein bekannt ist.

J. Beheizungsart. Die zur künstlichen Trocknung benötigte Wärme wird entweder durch Verbrennung brennbarer Stoffe (s. Feuerungsanlagen, Bd. V, 288), durch die Nutzbarmachung von Abwärme, durch die Umwandlung elektrischen Stromes in Wärme oder durch Arbeitsleistung in Kompressoren zur Verfügung gestellt.

Die Wärmezufuhr erfolgt: 1. unmittelbar durch Berührung mit heißer Luft oder heißen Gasen, überhitztem Wasserdampf (z. B. für Holztrocknung), in Feuer-

trocknern oder in Berührung mit Abgasen. Anwendung findet diese Art der Wärmezufuhr in Trockenkammern, Kanaltrocknern, Telleröfen, Rieseltrocknern, Trockentrommeln, Trockenzylindern;

Die verschiedenartigen Feuerungsanlagen, die je nach der Art des Trockners auch hier Verwendung finden können, sind im Bd. V, 288, beschrieben (s. auch Kraftgas, Bd. VI, 786; Öfen, Bd. VIII, 145).

Der Gefahr, welche mit der Ansammlung explosionsfähiger Gasgemische verbunden ist, muß durch entsprechende Einrichtungen vorgebeugt werden, Zündflamme, Gasdruckregler, Belüftung (s. *Chem. Apparatur* **1929**, 121).

Bei Feuerlufttrocknern ist häufig die Wahl eines bestimmten Brennstoffs nötig, um die Schädlichkeit der Abgase, z. B. von Holz (Teer, Essigsäure), Braunkohle (Teer, Schwefeloxyd, Flugasche), zu mildern; deshalb ist Koks häufig der nützlichste Brennstoff. Die Verwendung hocherhitzter Verbrennungsgase für die Trocknung von sehr feuchten Massengütern gestattet eine billige und schnelle Trocknung, z. B. für Kalisalze, Kartoffeln, Rübenpreßlinge, Biertreber u. dgl. Aus solchen Massengütern billig viel Wasser auszutrocknen, verlangt einfache Einrichtungen, unmittelbare Wirkung der Heizkraft des Brennstoffs unter Ausschaltung von Zwischenverlusten, hohe Heizgastemperatur, niedrige Ablufttemperatur. Diese Forderung erfüllen am besten die Trommeltrockner, auf die noch eingegangen wird. Feuergase, die mit 1000, 1400° und mehr den Verbrennungsraum verlassen, müssen durch Zumischung kälterer Luft entsprechend abgekühlt werden, wenn durch den großen Temperaturunterschied eine Überhitzung des Trockengutes zu befürchten ist. – Einbau eines Temperaturreglers, der mit dem Frischluftschieber derartig verbunden ist, daß er die Temperatur selbsttätig einstellt, ist dann nützlich, um unabhängig von der Zuverlässigkeit der Arbeiter zu sein.

Die Feuergase, auch wenn sie mit Frischluft gemischt sind, sind noch stets mehr oder weniger durch Flugasche verunreinigt, so daß entsprechende Flugaschenfänger (Kammern, Filter, Prellwände) (Bd. IV, 434, und Bd. V, 545) eingebaut werden müssen, die die Gase aber möglichst wenig abkühlen sollen. Auch müssen glühende Kohlenteilchen, Funken, abgefangen werden, um eine Entzündung brennbaren Trockengutes zu verhindern. Die Feuergasfilter sollen unverbrennbar sein, keine unverbrannten oder glühenden Teile durchlassen, allen Staub zurückhalten, leicht zu reinigen sein und dem Durchzug der Gase wenig Widerstand entgegensetzen, also geringe Kraft verbrauchen.

Der Verbrauch an Wärme und Gas richtet sich nach dem benutzten Brennstoff und der Abzugstemperatur und dürfte für 100 *kg* Wasserverdunstung im Dauerbetrieb ungefähr betragen:

Zahlenreihe IV:

	Geringwertige mitteldeutsche Braunkohle *kg*	Böhmische Braunkohle und Briketts *kg*	Westfälische Steinkohle *kg*	Hüttenkoks *kg*
Verbrauch an Brennstoff, Abgastemp. 100°	56–60	21–25	12–15	13–17
„ „ „ „ 45°	–	–	–	15–19
Abziehende Gasmenge mit 100°	470–500	280–340	260–320	260–340
„ „ „ 45°	–	–	–	2400–3300

Die Zahlen der letzten Spalte für Koksfeuerung (als Beispiel) zeigen den verhältnismäßig geringen Einfluß auf den Brennstoffverbrauch durch die Zumischung von Luft zu den Brenngasen nach deren vollkommener Verbrennung; deshalb ist das Arbeiten mit niedrigeren Temperaturen auch wärmewirtschaftlich wohl möglich.

2. unter Zwischenschaltung einer trennenden Wand (meistens Metall), um die Berührung mit den Feuergasen zu verhindern, als unmittelbar beheizte Trockner;

3. mittelbar durch Wärmeträger, wie Wasser, Sattdampf, überhitzten Wasserdampf, Öl, Luft, unter Zwischenschaltung beheizter Wandungen, wie Platten, Röhren, Trommeln, entweder durch Berührung, also Wärmeleitung, oder durch Wärmestrahlung bzw. beides gleichzeitig, in Trockenschränken, Plantrocknern, Tellern, Trockentrommeln, Trögen, Mulden oder Walzen. Bei der Berührung des Trockengutes mit heizenden Flächen ist fast immer eine Bewegung desselben nötig, um eine einseitige Überhitzung zu verhindern. Einen Überblick über die Menge des betreffenden Heizmittels, welches mindestens mit dem Naßgut in Berührung gebracht werden muß, um die erforderliche Wärmemenge zuzuführen, zeigt die Zahlenreihe V.

Hier ist der Übersichtlichkeit wegen angenommen, daß sich der betreffende Wärmeträger im Trockner von 100 auf 50° abkühlt. Die dabei freiwerdende Wärmemenge ist angegeben und ferner die daraus zu berechnende Menge des Wärmeträgers, die erforderlich ist, um 1 *kg* der im Naßgut als Wasser befindlichen Feuchtigkeit in Dampf zu verwandeln. Während dies mit 1,09 *kg* Heizdampf oder 1,87 m^3 gelingt, sind an Luft von atmosphärischer Spannung und 100° z. B. 56 m^3 aufzuwenden. Dazu kommen noch die zur Deckung der Verluste nötigen Mengen.

Zahlenreihe V.

	Wasser	Wasserdampf 1,0 *Atm.* absolut	Mineralöl	Luft bei 760 *mm*
Bei der Abkühlung von 100 auf 50° gibt 1 *kg* ab . . .	50	637 − 50 = 587	0,5 · 50 = 25	0,238 · 50 = 11,9 *W. E.*
Lediglich für die Umwandlungen von 1 *kg* Wasser des Naßgutes in Dampf (für die Austrocknung) sind erforderlich	$\begin{cases}\frac{637}{50} = 12{,}7\end{cases}$	$\frac{637}{587} = 1{,}09$	$\frac{637}{25} = 25{,}5$	$\frac{637}{11{,}9} = \frac{53{,}6\,kg}{(56\,m^3)}$

Warmwasser zur Beheizung wird im allgemeinen dann angewendet, wenn niedrige Temperaturen eingehalten werden sollen. Wie aus der Zahlenreihe V ersichtlich, besitzt Wasser nur einen geringen Wärmeinhalt gegenüber Wasserdampf; der Wärmeübergang erfolgt langsamer, so daß örtliche Überhitzung bei schwer austrocknenden und empfindlichen, explosiblen Stoffen vermieden wird.

Das zur Beheizung dienende Wasser wird häufig durch Frischdampf in einem Heißwasserbassin auf die gewünschte Temperatur gebracht und läuft durch die Heißwasserzulaufleitung zur Heißwasserpumpe. Diese drückt das Wasser in die Heizeinrichtung des Trockenschrankes; es wird dort gleichmäßig verteilt und verläßt ihn. Durch die Heißwasserrücklaufleitung gelangt das Wasser wieder zum Heißwasserbassin und wird dort nachgewärmt, um den Lauf durch die Heißwasserpumpe von neuem zu vollführen. Durch Einstellung der Dampfzuführung unter Beachtung des Thermometers in der Warmwasserleitung kann man die Temperatur im Trockenschrank auf 1° genau einstellen und dauernd aufrechterhalten. Vielfach wird jetzt im Dampfkessel nicht mehr Dampf erzeugt, sondern das heiße Wasser dem Kessel entnommen, mittels Pumpe durch die Apparate gedrückt und zurück zum Kessel geleitet. Die Temperatur des Heißwassers nimmt beim Lauf durch den Trockner ab, indem es die Feuchtigkeit verdampfen und die Wärmeverluste decken muß. Sind im Trockner z. B. 100 *kg* Wasser stündlich auszutrocknen, so sind zu deren Umwandlung in Dampf ausschließlich der Verluste etwa $Q = 100 \times 530 \times 1{,}3 = 68\,900$ *W. E.* stündlich zuzuführen.

Im Gegensatz zu der Warmwasserheizung, die unter keinem höheren als dem gewöhnlichen Flüssigkeitsdruck steht, werden auch häufig Druckwasserheizungen (Perkins) (s. auch Bd. **II**, 237) angewendet, wenn es sich darum handelt, hohe Temperaturen im Trockner aufrechterhalten zu müssen, wie sie für gewisse elektrische Gegenstände, Trocknung von Schmirgelscheiben u. dgl. notwendig sind. Die Abb. 57 zeigt Verbindung eines Trockners für Dielektrika mit einer solchen Heißwasserheizung.

In den Trockner sind schmiedeeiserne, starkwandige Schlangen eingebaut, die bei 300 *Atm.* Druck geprüft werden. Nach der Zahlenreihe VI, S. 206, entsteht bei der kritischen Temperatur von 365° eine Höchstspannung von 200,5 *Atm.*; ein höherer Druck kann auch bei stärkster Beheizung in diesen mit Wasser gefüllten Schlangen nicht eintreten. Sind die Schlangen und das ganze Rohrsystem deshalb für 300 *Atm.* stark genug gebaut, so können irgend welche Zerstörungen durch Explosionen nicht eintreten. — An die Heizschlange *b* in dem Trockner *a* ist die sog. Feuerschlange *c* mittels der Falleitung *d* und der Steigleitung *e* angeschlossen. Die Feuer-

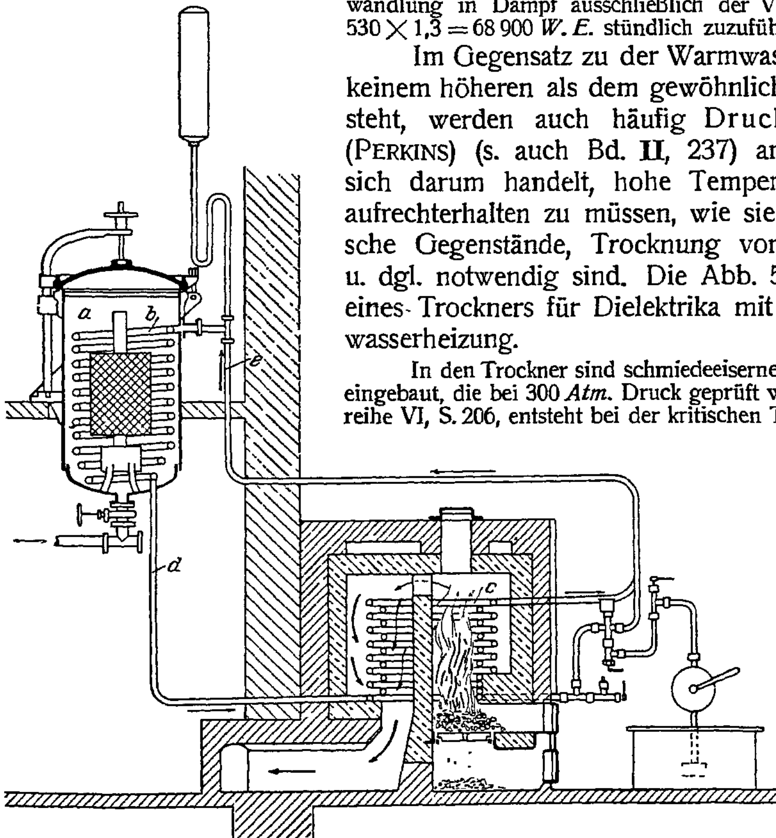


Abb. 57. Vakuumtrockner für Dielektrika von E. Passburg und B. Block G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg.

schlange *c* befindet sich in einem Heizofen, welcher mit Koks oder einem andern Brennmaterial befeuert wird. Die entstehenden Rauchgase werden über die Schlangen geleitet und in üblicher Weise mittels eines Schornsteines abgeleitet. Das sich in den Schlangen durch die Beheizung erwärmende Wasser steigt in der Feuerschlange nach oben und weiter durch die Steigleitung bis zur Heizschlange *b*. Im Trockner *a* gibt dann dieses überhitzte Wasser einen Teil seiner Wärme ab, kuhlt sich dadurch etwas herunter, wird spezifisch schwerer und sinkt durch die Falleitung *d* zurück zur Feuerschlange *c*, um infolge der Befeuerung wieder warm zu werden und seinen Lauf von neuem beginnen zu können. Man kann mit solchen Heißwasserdruckeinrichtungen in den Apparaten Temperaturen zwischen 200—300° aufrechterhalten. Die Heizleitung selbst ist noch mit Ausdehnungseinrichtung, Thermometer sowie Nachfülleinrichtung auszustatten.

4. Die Dampftrockner wird man zweckmäßig so in ihrer Heizfläche bemessen, daß sie mit niedrig gespanntem Abdampf von Dampfmaschinen beheizt werden können. Im allgemeinen genügen Spannungen zwischen 0,1—1,0 *Atm.* Überdruck. Dort, wo höhere Temperaturen nötig sind, wird man durch entsprechend hohe Spannung auf den Dampfkesseln auch von den Dampfmaschinen Dampf mit hoher Gegendruckspannung anwenden können. Frischdampf zur Trocknung zu verwenden, sollte als Verschwendung unbedingt vermieden werden, wenn man mit niedrigeren Temperaturen auskommt. Immer wird es möglich sein, diesen Frischdampf erst einmal nutzbringende Arbeit in einer Dampfmaschine leisten zu lassen und dann erst die gebundene Wärme zur Trocknung vollständig auszunützen. Falsch ist es auch, die Wärme in den Kondensationsanlagen der Dampfmaschinen zu vernichten, so daß sie in nutzlosen Brüden die Kaminkühler (der Elektrizitätswerke) verläßt.

Dort, wo es sich darum handelt, für bestimmte Zwecke bei der Trocknung hohe Temperaturen anzuwenden, können diese auch durch Frischdampf höherer Spannung von 25, 50 und mehr *Atm.* erreicht werden.

Zahlenreihe VI.

Wasserdampfspannung .	1,0	1,5	2,0	2,8	3,7	4,7	15,3	39,2	86,2	167,5	200,5	*Atm.* absol.
Dampftemperatur . . .	100°	110°	120°	130°	140°	150°	200°	250°	300°	350°	365°	(krit. Temp.)

Diese Zahlenreihe VI zeigt die Möglichkeit, mit Dampf die verschiedensten Temperaturen einhalten zu können; dagegen weist die Zahlenreihe V darauf hin, wie die Wärmemenge im Wasserdampf auf einen engen Raum zusammengedrängt ist, so daß eine lebhafte Wärmeabgabe auch mit kleiner Heizfläche zu erreichen ist. Deshalb sind die Abmessungen der Dampftrockner fast immer kleiner als die anderer Heizungsarten. Die Fortleitung und Verteilung des Wasserdampfes ist einfach, vor allem die Regelung der Temperaturen sehr zuverlässig.

5. Ganz ähnlich der Warmwasserheizung ist die Ölheizung (s. TH. HOFFMANN, Ölumlaufheizung für hohe Temperaturen. *Chem. Apparatur* **1926**, 118, 155), bei der das umlaufende Wasser durch ein hochsiedendes Mineralöl ersetzt ist. Eine solche Einrichtung für einen Kartoffelflockentrockner ist in der Abb. 58 dargestellt.

Das hochsiedende harz- und säurefreie Mineralöl (350° Entflammpunkt) wird im Erhitzer *1* dauernd auf etwa 250° gehalten und mittels der Pumpe *4* und der Rohre *4a* den Trockenwalzen des Trockners *5* zugeführt; das Öl gibt seine Wärme für die Trocknung teilweise ab und läuft zurück zum Erhitzer *1*, um wieder erwärmt zu werden. Durch das Expansionsgefäß *2* wird das Öl unter geringem Druck gehalten, so daß sich Dämpfe nicht entwickeln, das Öl sich aber doch frei ausdehnen kann. Es besteht die Gefahr der Inkrustierung der Heizfläche, wenn kein hochsiedendes Öl verwendet wird, und die Möglichkeit der Entstehung von Bränden. Der Vorteil besteht darin, daß höhere Temperauren angewendet werden können, ohne daß die Heizkörper besonders druckfest gebaut sein müssen wie beim Dampf oder Heißwasser.

6. Nicht nur der Abdampf der Dampfmaschinen muß für Trockenzwecke unbedingt nutzbar gemacht werden, sondern auch die sonst in den Betrieben auftretende Abhitze mit höherer Temperatur, z. B. der Gaswerke, Gas- bzw. Ölmotoren, der Dampfkesselfeuerungen, Calcinieröfen, Schmelzöfen, Säurekondensationsanlagen u. dgl., auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Die Brüden der Verdampfer sollten möglichst hoch gespannt werden, damit sie noch zur Heizung von Trocknern nutzbar gemacht werden können, anstatt deren gebundene Wärme in Kondensationsanlagen zu vernichten.

7. Heizung mittels Elektrizität. Die von einem elektrischen Heizwiderstand entwickelte JOULEsche Wärme W ist, wenn i die Stromstärke und w der Leitungswiderstand ist, $W = i^2 \cdot w \cdot 3600$ *W. E./h.* Der Widerstand erhitzt sich umso höher, je kleiner seine wärmegebende Oberfläche ist. Matt oxydiertes Schmiedeeisen gibt z. B. 1 Watt auf 1 cm^2 Oberfläche bei 400° durch Strahlung ab. Unmittelbar mit dem Trockengut kann man wegen dieser hohen Temperaturen den elektrischen Heizwiderstand nicht in Berührung bringen. Man muß mittelbare Heizung anwenden, unter Erwärmung von Luft, Öl oder Erzeugung von Dampf. Da 1 *kWh* 861 *W. E.* erzeugen kann, so könnten damit 1,3 *kg* Heizdampf entwickelt werden.

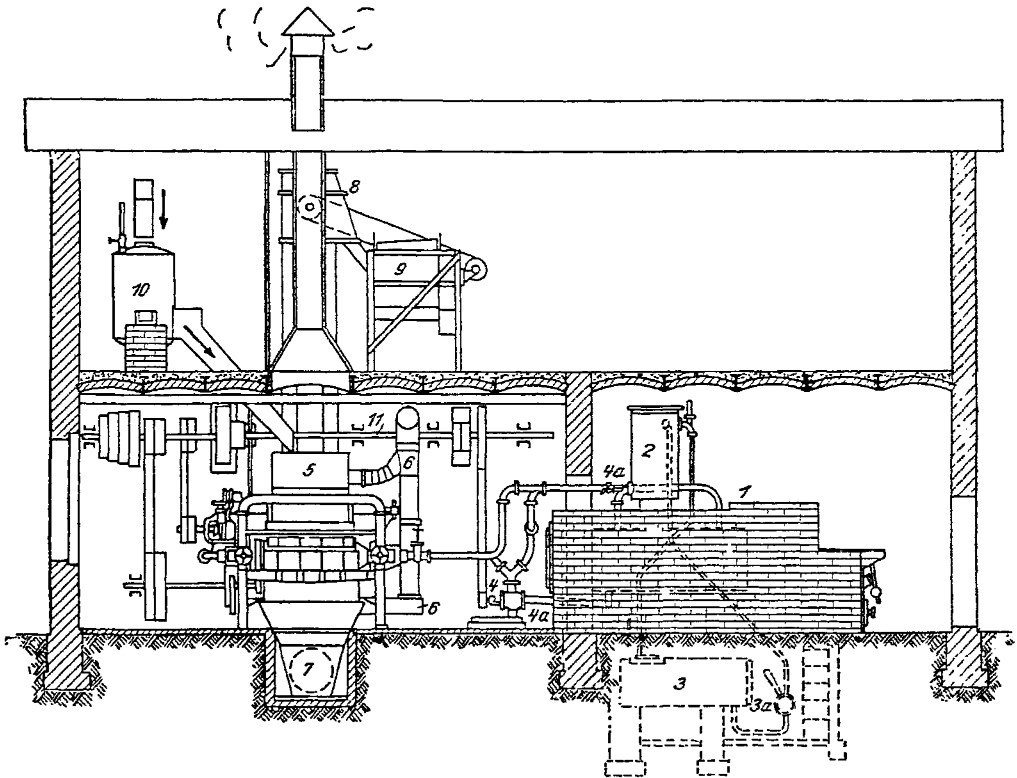


Abb. 58. Kartoffelflockentrockner mit Ölheizung nach KLETSCH, Coswig.
1 Erhitzer; *2* Expansionsgefäß; *3* Ölablaßgefäß; *3a* Ölpumpe zum Speisen; *4* Pumpe; *4a* Rohrleitungen; *5* Trockner; *6* Luftexhaustor; *7* Flockenkühlschnecke; *8* Flockenbecherwerk; *9* Flockensiebtrommel; *10* Kartoffeldämpfer; *11* Vorgelegewelle.

Dort, wo die Elektrizität durch Verbrennung von Brennstoffen erzeugt wird, wird dieser mittelbare Weg der Beheizung durch Elektrizität stets wesentlich teurer sein als der der unmittelbaren Verwendung des Brennstoffs zur Heizung des Trockners. Die elektrische Beheizung ist deshalb nur für untergeordnete Zwecke brauchbar, oder dort, wo Abfallkraft billige Elektrizität erzeugt.

8. Mehrfache Ausnutzung der Wärme. Die Wärme aus den entweichenden Brüden auszunutzen, drängt sich sofort auf, wenn man häufig die riesigen Mengen sieht, die den Dunstschloten der Trocknungsanlagen entweichen. Die mehrfache Ausnutzung wäre möglich nach Art der Mehrkörperverdampfer (s. Bd. I, 24), z. B. nach *D. R. P.* 198461, 148850, 349337 (PASSBURG). Sind die dem Trockner entweichenden Brüden aber keine reinen Wasserdämpfe, sondern sind sie mit Luft gemischt, dann entstehen Schwierigkeiten, die von der schlechten Wärmeübertragung solcher Luft-Dampf-Gemische herrühren. Unmittelbar an zu trocknende Körper kann man dieses Gemisch nicht bringen, weil durch die Abkühlung dann Brüden kondensiert werden

und, statt zu trocknen, das Gut anfeuchten. Man muß trennende Wände (metallische Heizflächen) zwischenschalten, die wohl die Wärmeübertragung vom Brüden zum Trockengut gestatten, aber das Kondensat getrennt ableiten.

Man wird deshalb bestrebt sein müssen, die Luft auszuschließen, damit man wie bei dem Verdampfer nur mit kondensierbaren Dämpfen zu rechnen hat. Da diese Vakuumtrockner sowieso vollkommen abgeschlossen sind, liegt es nahe, die aus dem Naßgut entwickelten Dämpfe nochmals zur Heizung zu verwenden, wie dies in Vakuumverdampfern üblich ist. Auch bei den geschlossenen Trocknern wäre dies möglich, weil die Luft fehlt, die sonst die Wärmeabgabe erschwert, und deshalb kleine Heizflächen genügen.

Man hat verschiedentlich versucht, die Ausnutzung der Wärme in den Trocknungsanlagen zu verbessern. Die Versuche, die Abgase bei den Feuertrocknern noch mehrfach auszunutzen wie bei Verdampfern (Bd. I, 24), scheitern daran, daß die abziehenden Brüden mit den Feuergasen, also mit Luft, vermischt sind. Die erforderliche Heizfläche, die die Brüden von dem Trockengut des zweiten Trockners trennt, müßte deshalb eine außerordentliche Größe erlangen, die eine wirtschaftliche Verwendung solcher Trockner nicht erwarten läßt. Günstiger wären die Verhältnisse beim Dampftrockner. Schon GREINER nahm im Jahre 1906 das *D. R. P.* 188 950 auf die mehrfache Ausnutzung der Brüdendämpfe vom dampfgeheizten Rübenschnitzeltrockner. Er dachte sich, wie in der Verdampfstation, 2 oder 3 Dampftrockner hintereinandergeschaltet, so daß der nachfolgende vom Brüden des vorhergehenden beheizt wird. Hierbei steht aber nicht das für die Schnitzeltrocknung notwendige Temperaturgefälle zur Verfügung. Während man bei Dünnsäften schon bei einem Temperaturunterschied von 5° große Leistungen erzielen kann, wird man bei der Schnitzeltrocknung, wo die Wärme meistens 10mal schlechter übertragen wird, wie schon vorher gesagt, mit Temperaturunterschieden von 50° rechnen müssen. Würde man dieses Temperaturgefälle von 50° auf 2 Schnitzeltrockner verteilen, so daß für jeden etwa 25° zur Verfügung stehen, dann müßte jeder einzelne Trockner doppelt so groß sein, und die Anlagekosten würden sicher zu hoch. Deshalb müßte der erste Körper mit Überdruck arbeiten, um ein höheres Temperaturgefälle zu erhalten.

9. Die Wärmepumpe. Eine weitere Möglichkeit der Wiederbenutzung der Abwärme besteht darin, daß die aus dem Trockner entweichenden Brüden verdichtet und wieder auf die höhere Heiztemperatur gebracht werden. Hierzu verwendet man Kolben-, Kreiselkompressoren oder Strahlpumpen (s. Bd. I, 30), die jetzt für diesen Zweck als „Wärmepumpe“ bezeichnet werden. Je kleiner das zu einer bestimmten Verdampfungs- oder Trocknungsleistung notwendige Temperaturgefälle und somit auch der Druckunterschied zwischen dem entweichenden Brüden und dem Heizdampf ist, umso geringer ist auch der Arbeitsaufwand zur Erzielung der Drucksteigerung. Um z. B. 100 *kg* Brüden stündlich von 1 *Atm.* absolut auf 2 *Atm.* zu verdichten, sind 7,5 *PS* erforderlich, auf 5 *Atm.* 19 *PS.* Da bei den Trocknern hohe Wärme- bzw. Druckgefälle notwendig sind, so kann die Wärmepumpe nur bei billigster Abfallkraft hier wirtschaftliche Anwendung finden. Diese wird noch erschwert durch den Luftgehalt der Brüden, der den Wärmeübergang bei der Wiederzurückführung in die Heizkörper sehr herunterdrückt und deshalb größere Heizflächen fordert.

Ein rechnerischer Vergleich der verschiedenen Trocknungsarten lediglich in bezug auf die Wärmeausnutzung ist zwecklos, weil die Verschiedenartigkeit des Trockengutes, die jeweiligen örtlichen Verhältnisse, die Raumbeanspruchung, die Anlage- und Bedienungskosten häufig von weit einschneidenderer Bedeutung sind. Oft gestattet das Trockengut nicht die Anwendung eines wärmewirtschaftlich günstigen Trockners, weil die Güte des Erzeugnisses leidet. Die Wirkung der Wärme ist hierbei von ausschlaggebender Bedeutung.

9. Wiedergewinnung der Dämpfe aus der Abluft (s. d.). Wertvolle, giftige, schädliche Dämpfe verlangen deren Wiedergewinnung. In Vakuumtrocknern durch Kondensation; in Lufttrocknern durch Abkühlung und Verdichtung; durch Absorption in Flüssigkeiten mit Hilfe von Wäschern, Kolonnen; durch Adsorption mittels aktiver Kohle (s. Wiedergewinnung von verdunsteten Lösungsmitteln).

K. Arten der Trockner. Die Einteilung könnte erfolgen:
a) nach der Beheizungsart (Feuer, Luft, Gas, Dampf, Öl, Elektrizität);

b) nach der Betriebsart, für absatzweisen Betrieb, Handarbeit, ununterbrochenen Betrieb; abhängig von der Art des Trockengutes, den Arbeitslöhnen, der Trockengutmenge;

c) nach der Konstruktion. Da diese uns den Trockner in seiner Wesensform am besten zeigt, sei bei der weiteren Beschreibung der verschiedenen Trockner die Konstruktion als Einteilungsgrundlage gewählt. Man kann hiernach unterscheiden:

1. Kasten-, Darren-, Horden- oder kammerartige Trockner (Schränke);
2. Tunnel- oder Kanaltrockner;
3. Schacht-, Kamin-, Tellertrockner;
4. Zerstäubungstrockner;
5. Stromtrockner (BÜHLER);
6. Bandtrockner;
7. Plattentrockner;
8. Trommeltrockner, Riesel-, Zellentrommel;
9. Mulden- oder Schaufeltrockner;
10. Röhrentrockner;
11. Walzentrockner (mit einer, zwei und mehr Walzen).

1. Kastentrockner. Die Kasten-, Darren-, Horden- oder Kammertrockner sind, wenn es sich um die Trocknung mit Hilfe von Luft handelt, Nichtstrom- bzw. Querstromtrockner. Das Gut liegt im allgemeinen still, muß aber lose liegen, um von der Trockenluft durchströmt und umspült werden zu können. Es verdunsten etwa 0,3—1,0 *kg* Wasser/m^2/*h*. Gleichmäßigkeit der Trocknung ist nur durch mehrfaches, von Zeit zu Zeit erfolgendes Umschaufeln oder durch mechanische Wender zu erreichen. Besondere Anwendung finden die Kammertrockner für Stoffe, die sperrig sind oder viel Bewegung beim mechanischen Trocknen nicht vertragen, wie empfindliche Samen, Malz (Bd. II, 336), Früchte, Faserknäuel, krystallisierte Salze, geformte Ziegel, Tonwaren, Farben (Bd. IV, 408), Pasten u. dgl. Die Räucherkammern (Bd. VI, 755), die teilweise zur Entfernung der Feuchtigkeit aus den Nahrungsmitteln, wie Fleisch, Wurst, Fischen u. s. w., dienen, sind ebenfalls als Kammertrockner zu betrachten, wobei die Verbrennungsgase trocknend, durch ihre hohe Temperatur sterilisierend und durch die Beimischungen konservierend wirken. Die einfachste Form stellt die offene Plandarre dar, welche aus schmiedeeisernen Eisenblechplatten besteht, die unten durch Feuergase beheizt werden und z. B. zur Trocknung des Kochsalzes dienen.

Auf diesen Plandarren erfolgt die Beheizung durch Feuergase aus den Siedepfannen, die mit 200—300° unter die Platten treten und die Darren mit 70—100° verlassen. Das Kochsalz kommt von den Abtropfbühnen der Siedepfannen mit einem Wassergehalt von etwa 25—10% und wird in 10—24h auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1—2% ausgetrocknet. Die Leistung beträgt auf 1 m^2 Darrfläche stündlich 10 *kg* Salz. Die Salzschicht wird in einer Höhe bis 300 *mm* aufgeschichtet. Die Darre hat hierbei den Vorteil, daß das Kochsalz locker bleibt; durch die anhaftende Sole fritten die einzelnen Krystalle noch zusammen, so daß ein lockeres, voluminöses Salz gewonnen wird, wie es häufig der Handel verlangt. Plandarren mit Rührwerk werden häufig wie die Röstpfannen ausgeführt.

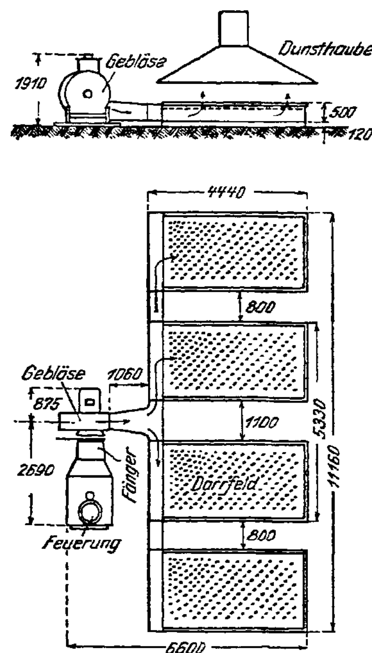


Abb. 59. Kastendarre von O. ZIMMERMANN & H. WEYEL, Ludwigshafen.

Die Abb. 59 zeigt eine offene Kastendarre von O. ZIMMERMANN & H. WEYEL, Ludwigshafen. Die einzelnen Darrenfelder bestehen aus verzinkten Blechkästen, die außen durch Holz gegen Wärmeverluste geschützt sind und eine lichte Weite von 4×2 *m* besitzen, also eine Darrfläche von 8 m^2 haben. Die Gesamthöhe beträgt ungefähr 0,5 *m*, die Füllhöhe 0,25 *m*; jedoch wird das Gut im allgemeinen nur 150 *mm* hoch aufgeschüttet. In der Abb. 59 ist eine Anlage gezeigt, die aus 4 solchen Darrfeldern besteht, um eine möglichst ununterbrochene Trocknung zu erreichen,

indem je ein Feld entleert, das andere gefüllt und so schrittweise ein Feld nach dem andern abgetrocknet wird. Die Trocknung erfolgt meistens durch Feuerluft, welche in dem besonderen Verbrennungsofen durch Koks, der rauchlose Gase gibt, erzeugt wird. An den Koksofen ist dann noch eine Mischeinrichtung angeschlossen, um die Trocknungsluft um 60—80° abzukühlen; dann folgt ein Fänger für die Flugasche und Funken. Das Gebläse saugt diese Mischgase an und drückt sie unter die 4 Felder. Der Kraftbedarf beträgt für die 4 Felder mit $4 \cdot 8 = 32\ m^2$ 12 *PS*. Häufig erfolgt die Heizung durch Dampfschlangen, die unter das gelochte Tragblech, auf dem das Trockengut ausgebreitet ist, eingebaut sind. Die feuchte Luft mit dem Wrasen würde frei in den Arbeitsraum austreten und dort lästig wirken, wenn nicht besondere Dunst- bzw. Wrasenhauben angebracht würden. Die verhältnismäßig geringe Schichthöhe bedingt, daß die Trockengase nur kurze Zeit mit dem Naßgut in Berührung sind; die Wärmeabgabe ist deshalb unvollkommen. Die unterste Schicht wird zuerst trocken, überhitzt und ausgedörrt. Für eine Vierfelderdarre müssen deshalb 6 Personen mit Umschaufeln beschäftigt werden. Diese Darren stellen aber eine nützliche Aushilfe für plötzlich eintretende Massentrocknung dar. Veränderungen in der Schichthöhe haben Einfluß nur auf die Trockendauer, die so gewählt werden soll, daß sie sich der gewöhnlichen Arbeitszeit leicht einfügt.

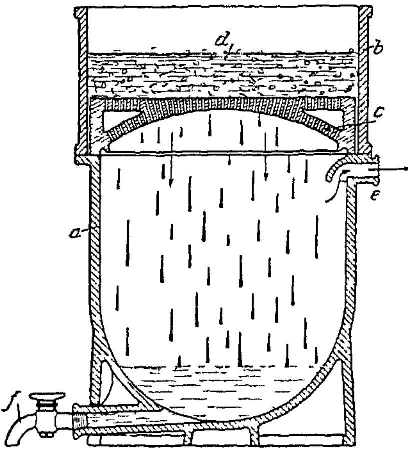


Abb. 60. Nutschentrockner der *D. T. S.* Charlottenburg.

Die Trockenluftmengenleistung des Gebläses in der Minute ist mit 10—15 m^3 für 1 m^2 Darrenfläche anzunehmen. Der Verbrauch an Heizdampf von 5 *Atm.* z. B. für 100 *kg* Weißkohl (E. HAACK, Nachrichten für Stärkefabrikation und Kartoffeltrocknerei. 19. Februar 1919, S. 51) betrug 183,1 *kg*. Da der Kohl 92,08% Wasser enthält, so erfordert 1 *kg* auszutrocknendes Wasser etwa 2 *kg* Heizdampf. Trockendauer $7^1/_2 - 9^h$. Kraftverbrauch des Gebläses 4 *PS/h* für 100 *kg* Weißkohl. Ausgetrocknet wurden etwa 5—8 *kg* Wasser auf 1 m^2 Darroberfläche stündlich. Die Leistung von 1 m^2 Darroberfläche kann man rechnen für Weintrester mit 25 *kg*, Rohkartoffeln 10—15 *kg*, Getreide (bei Entfernung von 5—8% Feuchtigkeit) 40 *kg*, Wolle 2,5—3,3 *kg* stündlich.

Für Baumwolle u. dgl. werden mehrere Darrkästen wie Schubladen übereinander angeordnet und durch Herausziehen des untersten Kastens schrittweise ausgewechselt. Mechanische Kettenförderer finden Anwendung (s. auch Bd. V, 20).

Einen stehenden zylindrischen Kastentrockner zum Trocknen von Kabeln, Ankern, Spulen u. dgl. für elektrische Maschinen zeigt die Abb. 57. Die im Innenraum sichtbaren Rohrschlangen dienen zur Heizung; der Trockner wird durch einen Deckel mit kräftigen Klappschrauben verschlossen und luftleer gepumpt. Die Feuchtigkeit aus den Wicklungen der Isolation verdampft und wird in dem danebenstehenden Oberflächenkondensator niedergeschlagen, der aber in der Abbildung nicht sichtbar ist. Dann wird Isolierlack eingesogen, Druck erzeugt, der Lack in die Poren der Dielektrika gedrückt und nochmals getrocknet.

Eine besondere Art der Kastentrockner sind die Nutschen oder Saugtrockner. Die Abb. 60 zeigt eine Steinzeugnutsche, den Saugkörper *a*, Aufsatz *b*, das Siebfilter *c*, das unter Umständen noch mit einem Tuch abgedeckt ist, und den Saugstutzen *e* für die Luftpumpe sowie den Ablaßstutzen *f* für die abgesaugte Flüssigkeit. Bei diesen Nutschen wird durch die Saugwirkung der Luftpumpe der Luftdruck auf das Naßgut *d* erhöht, so daß die Flüssigkeit schneller durchfiltriert. Gleichzeitig treten aber auch größere Luftmengen mit hindurch, welche Flüssigkeitstropfen mitreißen, die sich unten im Körper *a* ansammeln. Die durchgesaugte Luft nimmt dampfförmige Feuchtigkeit auf, so daß eine weitere Trocknung des Gutes *d* erfolgt, was bei den gewöhnlichen Filterpressen nicht der Fall ist. Führt man erwärmte Luft zu, so kann man die Trocknung weitertreiben. Im allgemeinen kann man aber den

Trockengehalt nur auf etwa 50—70% bringen (s. Bd. VI, 346, Abb. 119 einer drehbaren Kippnutsche).

Die sog. Trockenkammern sind geschlossen gemauerte Räume, welche periodisch gefüllt und entleert werden. Hierbei tritt viel frische Luft ein; starke Abkühlung erfolgt, und große Wärmeverluste sind die Folge. Die Anbringung von luft- und wärmedichten Türen ist notwendig. Im allgemeinen ist der Wärmeverbrauch unberechenbar. Zweckmäßig wird man die Trockenkammern so bemessen, daß die am Tage erzeugten Gegenstände allmählich gegen Ende der Tagesschicht in die Trockenkammern eingesetzt werden, über Nacht trocknen und am andern Tage herausgenommen werden, um die Kammer im Laufe des Tages wieder füllen zu können. Wirtschaftlich nur für kleine Mengen. Es sind billige Anlagen. Für 1 *kg* stündlich zu verdampfendes Wasser wird man zweckmäßig 2—3 m^2 Rippenheizrohre einbauen müssen, wenn Dampf von 2 *Atm.* Spannung zur Verfügung steht. Bei diesen Trockenkammern ist besonders darauf zu achten, daß die richtige Luftbewegung (s. Abb. 56) eingehalten wird, sonst entstehen Strömungen, die Wärmeverluste und ungleichmäßiges Trocknen bewirken. Wände und Fußboden abwaschbar, leichte Reinigung, keine unzugänglichen Ecken, Kanäle, Rohre, Gleisbahnen; Staubabsauger zwecks Beseitigung der Staubablagerungen; Staubexplosionsgefahr, Motoren mit Funkenbildung vermeiden. Löscheinrichtungen vorsehen. Bei Sprengstoffen Gewerbevorschriften beachten. — Trocknen von Saccharin (s. Bd. II, 252). — Trockenstuben für bedruckte Papierbahnen (s. Bd. III, 756, 760); Lackleder (s. Bd. V, 648).

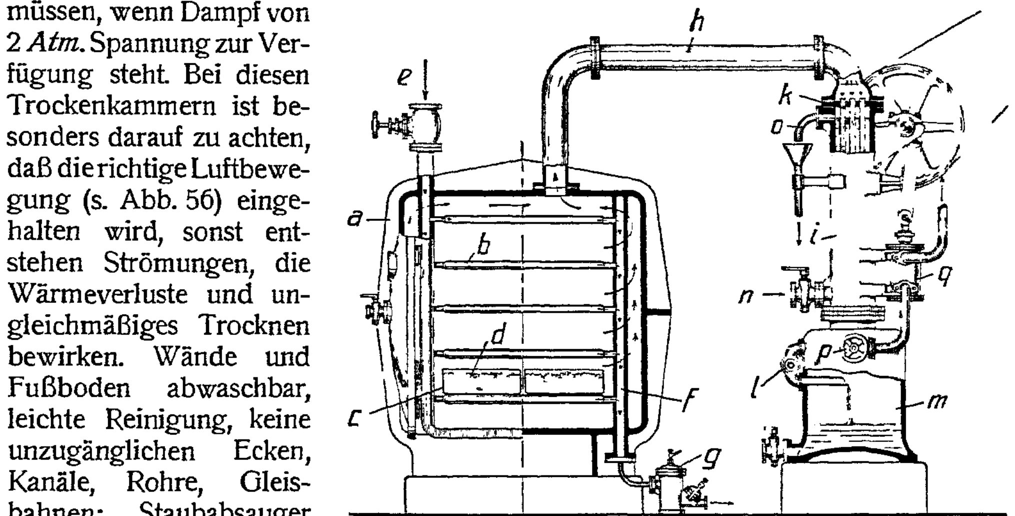


Abb. 61. Vakuumtrockenschrank mit Oberflächenkondensator und Luftpumpe von E. PASSBURG & B. BLOCK, Berlin-Charlottenburg.

Mehrgeschossige Trockenkammern. In Brauereien (Bd. II, 336) legt man mehrere Darrfelder übereinander, um die Heizgase besser auszunutzen und den Trockenbetrieb gleichmäßiger zu gestalten, wie dies auch durch mehrere nebeneinandergestellte Darrfelder nach Abb. 59 angestrebt wird. Das Gut (verfilztes Malz) wird mechanisch durch Malzwender umgelegt. Die Heizgase bewegen sich im Gegenstrom (bei mittelbarer Heizung), so daß erst Trocknung und dann Rösten erfolgt. Für 100 *kg* Wasserverdampfung sind etwa 10—13 *kg* Steinkohle aufzuwenden.

Kastentrockner, die unter Ausschluß der Luft arbeiten, sind auch die Vakuumtrockenschränke. Die Abb. 61 zeigt schematisch einen solchen Vakuumtrockenschrank in Verbindung mit einem Oberflächenkondensator und der Luftpumpe.

Der Schrank besteht aus einem kräftigen, guß- oder schmiedeeisernen Gehäuse *a*, welches so stark gebaut ist, daß es den äußeren atmosphärischen Druck aufnehmen kann. Es entspricht dies bekanntlich einem Druck von 1 *kg* auf das cm^2 Oberfläche. Vorn wird der 4eckige Schrank durch eine gußeiserne Tür, die in Scharnieren leicht beweglich ist, verschlossen und mittels Gummidichtung luftdicht abgeschlossen. Im Innern befinden sich etagenförmig angeordnete, abgerundete Heizplatten *b*; diesen wird durch das Dampfrohr *e* Heizdampf zugeführt, welcher die Platten *b* gleichmäßig beheizt und als Kondenswasser in das Sammelrohr *f* abfließt. Der Kondenstopf *g* leitet dann das Kondenswasser ab und verhindert gleichzeitig den Austritt von Heizdampf. Auf die Heizplatten *b* werden die Trockenschalen oder Trockenhorden *c* gestellt, die mit dem zu trocknenden Gut *d* angefüllt sind. Durch die unmittelbare Berührung der Trockenschalen mit der Heizplatte von unten und durch die Strahlung der darüberbefindlichen Platte von oben wird das Trockengut erwärmt. Unter dem Einfluß

der Luftleere verdampft die Feuchtigkeit und geht zu dem Brüdenrohr *h*, von dort in den Oberflächenkondensator *i*. In diesem befinden sich Rohre *k*, durch welche der Brüden tritt. Durch den Hahn *n* wird Kühlwasser um die Rohre *k* geleitet und verläßt durch den Überlauf *o* den Kondensator. Durch die Kühlung wird der Brüden in dem Rohre *k* niedergeschlagen; er läuft nach unten über den Umlaufhahn *l* in das Kondensatsammelgefäß *m*. Durch den seitlich angebrachten Ablaßhahn kann dieses angesammelte und wiedergewonnene Kondensat abgelassen werden. Durch das Ventil *p* saugt die Luftpumpe *q* die unkondensierbaren Gase und die Luft ab und sorgt dann für die dauernde Aufrechterhaltung der erforderlichen Luftleere im Trockenschrank. Leistung 0,1 – 5 *kg* Wasserverdampfung/m^2/*h*, Dampfverbrauch 1,1 – 1,5 *kg* für 1 *kg* Wasser.

Für Sprengstoffe werden noch besondere Sicherheitsstutzen und Türen angebracht, um ein freies Entweichen der Explosionsgase zu gestatten (s. Bd. IV, 745, Abb. 374; *Chem. Apparatur* **1930**, 253).

Schwere Stücke werden auf Wagen gelagert und zwischen die Heizhorden in die Trockenschränke gefahren; elektrische Starkstromkabel werden auf diese Weise entfeuchtet, mit Kabelwachs imprägniert und nachgetrocknet; Korkplatten, Suberit, werden in den Preßformen getrocknet. Den Hochvakuum-Trockenofen von FRIBERG zur Holztrocknung s. *Chem. Apparatur* **1928**, 55.

2. Tunnel- oder Kanaltrockner. Um das Trockengut möglichst lange Zeit mit der Trockenluft in Berührung zu lassen, hat man die Trockenkammern immer mehr verlängert, bis man die sog. Kanaltrockner erhielt. In der einfachen Form sind diese in Abb. 216, Bd. III, 629, für Dextrin, in Abb. 311, Bd. V, 590, für die Trocknung von Leimtafeln dargestellt. In der Hauptsache zerfallen diese Kanaltrockner in 3 Teile: 2 Vorwärmeräume vorne und hinten, die durch verschließbare Türen vom eigentlichen Trockenraum gegen die Außenluft abgeschlossen sind. Den Trockenkanal durchziehen Schienengeleise, auf welchen Wagen laufen, die das Trockengut tragen. Diese Trockenwagen selbst werden je nach dem zu verwendenden Trockengut durchgebildet, um diese in großer Menge so unterzubringen, daß die durchstreichende Trockenluft wenig behindert wird und doch alle Teile des Gutes gut berührt werden und möglichst gleichmäßig trocknen. Zur Aufnahme des Naßgutes selbst dienen Horden mit Drahtgewebebespannung bei der Verarbeitung von Leim, Früchten, Pilzen und sonstigen Gemüsen, wohingegen Erzeugnisse der Textilindustrie, wie alle Sorten Garne, Kunstseide in Strängen, Strümpfe, Kardenbänder, auf Stangen hängend getrocknet werden müssen. Das gleiche trifft auch noch für eine ganze Anzahl von Materialien anderer Industriezweige, wie beispielsweise Felle in Lederfabriken, Stroh- und Bastgeflechte in Hutfabriken, Tabakblätter auf Plantagen u. s. w., zu. Trockenanlage für Gewehrschäfte s. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1920**, 949.

Die Trockenluft wird in Rippenheizrohren od. dgl. erwärmt und mittels des Ventilators durch den ganzen Trockentunnel gesaugt, bewegt sich an dem auf dem Wagen befindlichen Trockengut vorbei, gibt ihre Wärme ab, verdampft dadurch Wasser und sättigt sich mit Feuchtigkeit, um dann durch den Ventilator ins Freie gedrückt zu werden. Das Trockengut, hier die Leimtafeln, bewegt sich mit den Wagen schrittweise der Trockenluft im Gegenstrom entgegen. Jeweils wird rechts ein Wagen mit getrockneten Leimtafeln herausgezogen, während links ein frisch gefüllter Wagen hineingeschoben wird. Bei dem Trockenkanal (Bd. V, 590, Abb. 311) ist die Anordnung der Heizung oben in dem Kamin unzweckmäßig. Wie an Hand der Abb. 56 gezeigt, wird die erwärmte Luft leichter, hat also das Betreben, nach oben zu steigen, so daß mit großen Wärmeverlusten und Strömungsstörungen zu rechnen ist. Die Heizfläche muß neben oder unter der Kanalsohle vorgesehen werden. Der Schachtschlot selbst ist vielleicht nützlich, um staubfreie Luft oben aufzunehmen. Würde man die Luft unten in Fußbodenhöhe aus der Umgebung ansaugen, so dürfte man häufig staubhaltige Luft ansaugen und das Trockengut verunreinigen.

Die Länge der Kanaltrockner beträgt 10, 30 – 60 *m*, die Höhe 1,8 – 2 *m*. Die Höhe richtet sich einerseits nach den Transportwagen, die für leichte Füllung nicht viel über Mannshöhe erhalten sollen, andererseits nach dem Kanal, der nicht zu niedrig sein darf; denn er muß leicht begehbar bleiben. Die Breite des Trockentunnels richtet

sich ganz nach dem Bedarf der einzulagernden Menge Trockengut, wird aber nicht zu groß bemessen, da zu breite Wagen beim Fahren nicht stabil sind. Die Breite muß für den guten Durchgang der Trockenluft wenigstens 50% größer bemessen werden als der Raum, den das Trockengut im Querschnitt beansprucht. Die Luftgeschwindigkeit wählt man mit etwa 1—9 *m*/Sek., die Geschwindigkeit des Trockengutes mit 3—50 *mm*/Sek., wobei man unter Außerachtlassung des schrittweisen Fortganges mit einer gleichmäßigen Bewegung rechnet. An der Decke bringt man zweckmäßig Zungen zur Mischung der Trockenluft an oder formt die Decke als Bogengewölbe (*D. R. P.* 106 704), um Luftwirbel, die eine innige Durchmischung und somit gute Ausnutzung bewirken, hervorzurufen. Der Transport der Wagen erfolgt entweder von Hand, durch umlaufende Kettenzüge mit einer Geschwindigkeit von z. B. 3 *mm*/Sek. für die Trocknung von Pappe, oder mit hydraulischem Triebwerk (s. Abb. 30, Bd. VIII, 56). Bei Kettenzügen wählt man 2 durch den Tunnel gehende Kettenstränge, die vorne und hinten über Kettenräder laufen und in gewissen Abständen durch Klammerleisten miteinander verbunden sind, an die das Trockengut leicht an- oder abgehängt werden kann. Diese Klammern dürfen keine sichtbaren Spuren auf dem Trockengut hinterlassen (s. auch Bd. I, 558, Abb. 179, über die Befestigung der Stücke am Kettenzug).

Die Kanaltrockner gestatten ununterbrochenen Betrieb, sowohl für Gleich- als auch Gegenstrom; meistens wird aber der Gegenstrom gewählt, trotzdem dies auf die Wärmewirtschaftlichkeit ohne Einfluß ist.

Wird die einstufige Trocknung angewendet, dann muß die Frischluft so hoch erhitzt eintreten, daß sie bei ihrer Abkühlung bis auf die Austrittstemperatur die volle Trockenleistung bewirkt. Nicht immer ist diese dann erforderliche hohe Anfangstemperatur zulässig, sondern man muß stufenweise nacherhitzen. Je empfindlicher das Gut und je geringer der Unterschied zwischen der Eintritts- und Austrittstemperatur deshalb sein darf, umso häufiger muß die Luft nachgewärmt und stufenförmig durch Heiz- und Trockenkammern geführt werden (s. auch Abb. 55), wozu besonders die Kanaltrockner infolge ihrer langgestreckten Form geeignet sind.

Für Leimtafeln muß man die Temperatur niedrig wählen, im allgemeinen etwa 23°, weil sonst die Leimgallerte schmilzt und von den Siebhorden abtropft. Oft werden bis 40 Wagen hintereinander gezogen; die Trockenzeit beträgt 4—11 Tage. Für 1250 *kg* Leimtafeln ist ein Trockentunnel von 2 *m* Höhe, 3 *m* Breite und 18 *m* Länge erforderlich; für 1 *kg* auszutrocknendes Wasser sind je nach der Außentemperatur 2—4 *kg* Heizdampf aufzuwenden. Tonziegel in den Abmessungen 65 × 125 × 250 *mm*, die feucht 4,6—5,2 *kg* wiegen und einen Wassergehalt von 15—30% besitzen, erfordern eine Trockenzeit von etwa 24h, wobei am Eintritt der Ziegel eine Lufttemperatur von 20—30°, am Austritt eine solche von 100—150° aufrechterhalten wird. Für Trocknung von 10 000—12 000 *kg* Naßgemüse in 24h ist z. B. ein Kanaltrockner von 2,5 *m* Höhe, 5,7 *m* Breite (als Doppeltunnel von 13 *m* Länge) erforderlich.

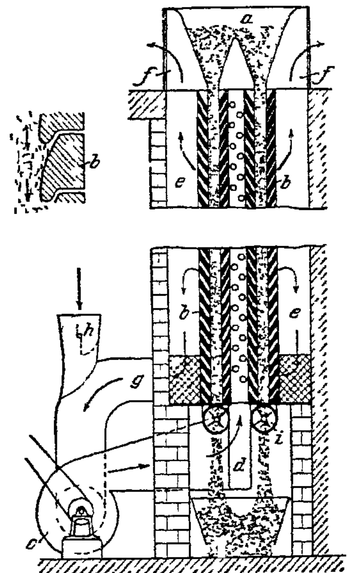


Abb. 62. Schachtförmiger Trockner für rieselndes Gut.

3. *Schacht- oder Kamintrockner.* Während die Trocken- bzw. Heizkammer bei den Kanaltrocknern waagerecht angeordnet ist, ist ihre Lage beim Schachttrockner senkrecht. Dadurch erhält man einen natürlichen Lauf des Trockengutes unter dem Einfluß der Schwere, indem das Naßgut oben zugeführt und unten aus dem Schacht trocken abgezogen wird. Die Heizgase werden durch das lockerliegende Gut entweder durch den natürlichen Luftzug, den der Kamin infolge seiner Höhe ausübt, durchgesogen oder mittels Ventilators hindurchgefördert. Die Heizung selbst kann sowohl im Gleich- wie im Gegen- oder Querstrom erfolgen.

Die Abb. 62 zeigt einen schachtförmigen Trockner für rieselndes Gut, welches oben in die Trichter *a* eingefüllt wird und in 2 hohen schmalen, aber in der vertikalen Richtung langen Schächten

nach unten rutscht. Die seitlichen Führungswände werden aus Holz, Eisen oder, wie in der Abb. 62 dargestellt, aus übereinandergeschichteten Kacheln *b* gebildet, so daß die Trockenluft durch die Fugen hindurchtreten kann. Die Luft wird vom Ventilator *c* in den Mittelschacht *d* gedrückt, in dem sich Dampfschlangen befinden, welche sie erhitzen, geht weiter zwischen den Fugen hindurch in das Trockengut, durchströmt dieses und tritt durch die Außenkacheln, um sich in den Kanälen *e* zu sammeln. Die überschüssige Luft entweicht möglichst gesättigt dem Trockner bei *f*, während Frischluft durch die einstellbare Klappe *h* in die Saugleitung des Ventilators *c* gelangt, um dort mit der umzuwälzenden, durch *g* zutretenden Trockenluft vermischt zu werden. Das Trockengut verläßt in regelbarer Menge die beiden Schächte durch die Drehkreuze *i*. Die Kachelwände vermeiden jede Verunreinigung des Trockengutes und gestatten auch die Trocknung saurer Stoffe, die die Metallwände anderer Trockner angreifen würden. Für Getreidetrocknung rechnet man mit einer Ventilatorleistung von 15–20 m^3/Minuten und 1,25–1,5 m^2 Dampfschlangen-Heizfläche für 100 *kg* stündlich zu trocknendes Getreide; dabei soll die Getreideschichtdicke nicht mehr als 40–60 *mm* betragen. Trotz bedeutender Höhe solcher Schächte von 8–10 *m* sind sie einfach, billig und betriebssicher für nicht zu feuchtes (havariertes) Getreide. Sie sind vollkommen unbrauchbar für feuchte, unregelmäßig geformte Salze, weil diese die Schächte in verhältnismäßig kurzer Zeit verstopfen. Der Wärmeaufwand ist verhältnismäßig hoch. – Holzabfalltrocknung im HUILLARD-Trockenturm (Bd. V, 672).

Rieselradtrockner (GEBR. PROPFE, Hildesheim) mit 8 übereinander angeordneten Schaufelrädern zur Trocknung von Kochsalz s. *Chem. Apparatur* **1930**, 218; Verteiler-Drehzahl *n* ~8,7, Durchlaufzeit 2–3′, Trokkenluft 150°, Abluft 75°.

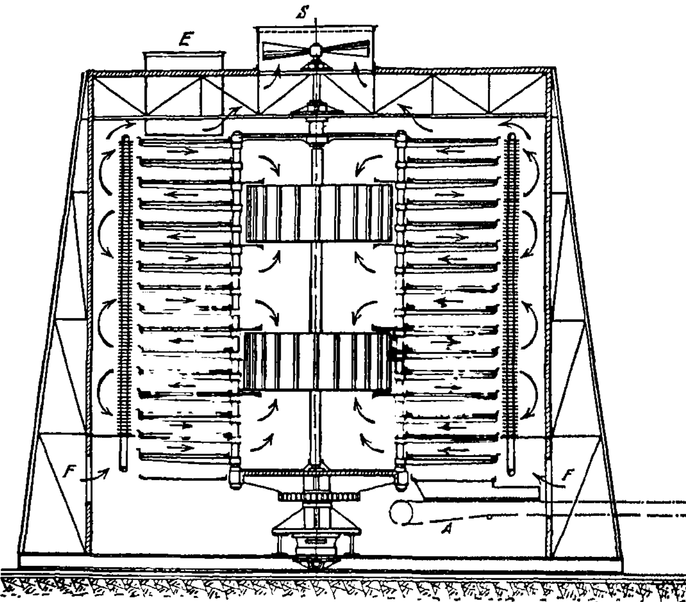


Abb. 63. Schnitt durch den BÜTTNER-Vertikal-Turbinentrockner der BÜTTNER-WERKE A. G., Uerdingen.

Der Einbau von Tellern erfolgt in schachtförmigen Gehäusen als sog. Tellertrockner, wie ihn die Abb. 215 in Bd. **II**, 581, für Braunkohle zeigt. Diese Tellertrockner finden ebenfalls in der Hauptsache nur für schaufelfähiges Gut Verwendung, indem durch Rühr- und Verteilungsarme das Naßgut auf den Tellern gleichmäßig verteilt und bei dünner Schicht durch Preßwalzen in innige Berührung mit der Heizfläche gebracht wird. Die Trocknung erfolgt teils durch unmittelbare Berührung der pulverförmigen Kohle mit der Heizfläche, teils durch die ausgestrahlte Wärme, die vom Boden auf die auf dem darunterbefindlichen Teller liegende Kohle gestrahlt wird, wobei diese untere Heizfläche auch gleichzeitig die Luft erwärmt, die ihrerseits dadurch die Trocknung unterstützt. Die doppelwandigen, mit Abdampf von 1–3 *Atm.* Überdruck beheizten, genieteten oder autogen geschweißten Dampfteller erhalten Durchmesser bis 5 *m* und ein inneres Loch bis 2 *m*; bis 34 Teller werden übereinandergebaut mit einer Gesamtheizfläche bis 1000 m^2; 1 m^2 der von der Kohle berührten Heizfläche verdampft 2–7,8 *kg* Wasser stündlich aus Braunkohle; der Dampfverbrauch beträgt 1,5 *kg* für 1 *kg* Wasserverdampfung, wenn die Braunkohle von 55 bis auf etwa 16% Wassergehalt ausgetrocknet wird. Die Röstöfen sind in gewissem Sinne auch als Trockner zu betrachten (Bd. **VIII**, 154). Trockenpfannen s. Bd. **VIII**, 219.

Eine besondere Ausführungsform stellt der neue Vertikal-Turbinentrockner der BÜTTNER-WERKE A. G., Uerdingen, nach Abb. 63 dar (*D. P. a.*).

Die charakteristischen Merkmale dieses Trockners sind Ringscheiben, die auf einer senkrechten Welle befestigt sind und sich um 2 zentral angebrachte Lager-

stellen drehen. Das Naßgut tritt durch den Trichter *E* ein und durchwandert diese Ringscheiben in senkrechter Richtung von oben nach unten, wobei es in dünner Schicht auf den Segmentplatten der Ringscheiben ausgebreitet und nach jedesmaligem Umlauf von einer Scheibe auf die darunterliegende geleitet wird. Durch ein Band *A* wird das Trockengut abgeführt. Die Belüftung erfolgt durch zentral angeordnete Radial-Luftturbinen, welche die zu bewegende Luftmasse im Vor- und Rückstrom über die Naßgutschichten bewegt. Frischluft wird durch *F* zugeführt. Die Abluft saugt der Ventilator *S* ab. Die Heizfläche wird mit Abstufung, aber regulierbar, eingebaut, so daß jede erforderliche Temperatur in den einzelnen Trocknerzonen erreicht werden kann.

4. Zerstäubungstrockner. Besondere Einrichtung erfordern die Kammertrockner, wenn Flüssigkeiten in größeren Mengen eingetrocknet werden sollen, weil dann das Trocknen auf Schalen wegen der Handarbeit möglichst vermieden werden muß. Dann sucht man die Flüssigkeit möglichst fein zerteilt in die Trockenkammer einzuführen, wie dies auch für den alleinigen Zweck der Eindickung geschieht (s. Bd. I, 7), als Strahlen, Regen oder feinste Staubtröpfchen. Hierfür können Düsen (Bd. I, 7; IV, 91; V, 591), Prallwände, umlaufende Scheiben (s. auch Bd. IV, 49, Abb. 57 und 58; Bd. VI, 501), Schleuderwalzen (*D. R. P.* 35550, 116 798), Dampfstrahlen, Preßgas u. dgl. benutzt werden. Derartige Trockner, die besonders für Milch (auch Malzextrakte, Bananenmehl, Fruchtsäfte, Hopfenextrakt, pharmazeutische Dauerpräparate) Anwendung finden, sind Bd. VII, 568, Abb. 228/229, beschrieben. Die in der Zahlenreihe III angegebene Vergrößerung der Oberfläche durch die Zerteilung bedingt eine schnelle Verdampfung und Bindung der Wärme, so daß ein Teil der Wärme den Tröpfchen selbst entzogen wird und diese sich weit unter die umgebende Heizluft abkühlen. Die Trocknung erfolgt darum in dem Bruchteil einer Sekunde bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, und es gelingt, Stoffe unter Beibehaltung ihrer charakteristischen Eigenschaften in Pulverform überzuführen. Erst mit dem Fortschritt der Trocknung erwärmen sich die Staubteilchen wieder am warmen Luftstrom. Da aber das Trockengut meistens gegen Wärme weniger empfindlich ist, so kann dies nicht mehr so nachteilig wirken. Nachteilig ist für oxydable Stoffe die innige Berührung des fein zerteilten Staubes mit dem Sauerstoff der warmen Trockenluft, so daß z. B. das Butterfett der Vollmilch, das Eieröl der Eier leidet. Die Maschinenfabrik Imperial, Meißen, verwendet den eigenen, überhitzten Dampf als „Umluft". Der trocknende Luftstrom pflegt das Trockengut gegen die Wände des Arbeitsraums zu werfen, was die Wiedergewinnung und gleichmäßige Austrocknung erschwert. Das Trockengut nimmt viel Luft auf; die Raumbeanspruchung des Trockenguts ist deshalb verhältnismäßig groß. Die während der Verdunstung auftretende Abkühlung ermöglicht, Stoffe pulverförmig zu trocknen (z. B. Melasse der Zuckerfabriken), die sonst bei den höheren Temperaturen klebrig bleiben und zusammenbacken.

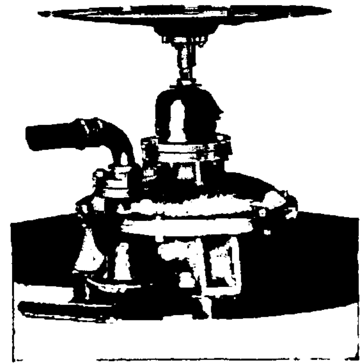


Abb. 64. Kleindampfturbine, 3 *PS*, 10 000 Uml.-Min. Direkt gekuppelt mit Zentrifugalscheibe von Melms & Pfenninger, München-Hirschau.

Die in Bd. VII, 568, Abb. 228/229, dargestellte Krause-Milchtrocknungsanlage hat im eigentlichen Trockenraum die Zerstäubungsscheibe *B*, die mit einer Dampfturbine gekuppelt ist (Abb. 64), die sich mit 6000—24 000 Umdrehungen in der Minute dreht. Auch kann die Zerstäubungsscheibe unmittelbar durch einen Drehstrom-Elektromotor mit hohen Umdrehungen angetrieben werden. Statt des Tellers werden auch düsenartige Zerstäuber angeordnet, die eine sichere Wirkung

der Schleuderkraft auf die zu zerteilende Flüssigkeit ausüben. Bei 6000 Umdrehungen in der Minute hat der äußere Düsenrand eine Umfangsgeschwindigkeit von 180 *m*/Sek. und wird auf die Düse ein Schleuderdruck von 1200 *kg* für 1 *kg* Gewicht ausgeübt, der gemeinschaftlich mit der zerstreuenden Wirkung der umlaufenden Düsen eine feine Zerstäubung bewirkt. Aus einem über dem Trockenraum angebrachten Gefäß fließt die zu trocknende Flüssigkeit in stetigem feinen Strahl auf die Mitte der Zerstäubungsscheibe und wird durch die Schleuderkraft nach dem Rand in die Düsen gedrängt und zerstäubt. Um die Scheibe herum bildet sich ein scheibenförmiger Nebelschleier, durch den die bis 130° warme Trockenluft (für 100 *kg* abzutrocknendes Wasser etwa 5000 m^3) tritt und die feinen Teilchen auf 2—5% austrocknet. Diese feinen Staubteilchen (deren Größe etwa 10—15 μ) fallen teilweise auf den Boden des Trockenraumes und werden von da mechanisch ausgeräumt; zum Teil werden sie mitgerissen und müssen durch entsprechende Staubschlauchfilter abgefangen werden, durch die die feuchte, etwa 60° heiße Abluft dann entweicht.

Die Unterbringung der Dampfturbine im Trockenraum selbst hat den Nachteil, daß Öldünste von der Schmierung an das Trockengut gelangen und auch eine Überhitzung im Trockenraum eintreten kann. Die Wärmeüberführung an das Trockengut erfolgt nicht unmittelbar von der Heizfläche, sondern unter Vermittlung von Trockenluft. Da die Wasserdampfaufnahme bei niedriger Temperatur nur gering ist und für die verlangte Schnelligkeit der Verdunstung die Sättigung der Abluft ziemlich niedrig gehalten werden muß, nimmt man die Endtemperatur nicht unter 60° und muß, um die erforderliche Wärme zuführen zu können, auf Frischlufttemperaturen von 120 bis 180° gehen. Der Heizdampfverbrauch für 1 *kg* auszutrocknendes Wasser beträgt dann 2,5 *kg*; dabei wird man die Zerstäubungseinrichtung und den Ventilator mit Dampfturbinenantrieb versehen müssen, um deren Abdampf für die Lufterwärmung bzw. Trocknung nutzbar zu machen.

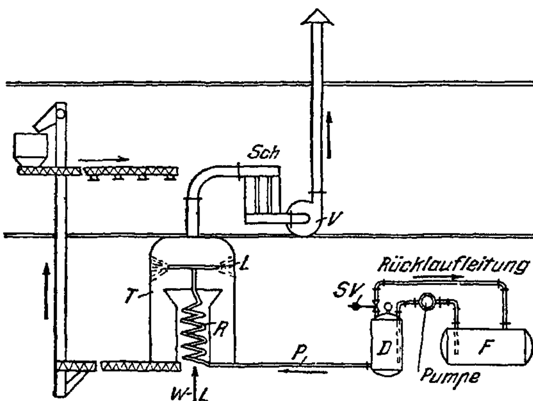


Abb. 65. T.-A.-G.-Zerstäubungstrockner der TROCKNUNGSANLAGEN-GES., Berlin.

KRAUSE-Trockenmilchanlage in Kappeln (Holstein) 1925, Voreindicken auf 1/3—1/4 des Volumens (Vollmilch mit 11,26% Trockengehalt auf etwa 41,2% Trockengehalt) bei 64° während 4—5h; 2 Kuppelrundtrockentürme 6 *m* Durchmesser, 7 *m* Höhe, mit Glasplättchen ausgelegt; 50 000 m^3 Luft/*h* von 130°; in 1½h 2000 *l* kondensierte Milch getrocknet; Milchpulveraustritt 60°; Trockenmilch 2,1—2,18% Wasser; scheinbares Volumen 280 cm^3.

Außer zur Milchtrocknung finden die Zerstäubungstrockner auch Anwendung zur Herstellung von Seifenpulver (s. Bd. **IX**, 393), zur Trocknung von Gerbstoffextrakten, Leim, Gelatine u. s. w.

Der T.-A.-G.-Zerstäubungstrockner der TROCKNUNGSANLAGEN-GES., Berlin (Abb. 65), besteht aus dem Flüssigkeitsvorratbehälter *F*, dem Transport- und Preßorgan in Form einer Pumpe, dem Druckregler *D* sowie dem Zerstäuber *Z* und eigentlichen Trockner nebst Ventilator *V* und Filter *Sch*.

Aus dem Vorratsbehälter *F* saugt die Pumpe das flüssige Gut an und drückt es zunächst in einen Druckausgleichbehälter *D*, der mit den Sicherungsarmaturen ausgerüstet ist, und verdichtet es in diesem Behälter bis zum notwendigen Druck. Vom Druckregelungsbehälter *D* wird die Flüssigkeit durch eine Rohrleitung dem eigentlichen Trockenapparat *T* unter Druck zugeführt. Der Trockner *T* selbst besteht aus einem turmartigen Raum, in welchem der Flüssigkeitszerstäuber *L* untergebracht ist, der durch einen Rohrring, an dessen äußerstem Umfang sich Zerstäuberdüsen in entsprechenden Abständen befinden, gebildet wird. In der Mitte des Rohrringes befindet sich durch Vermittlung von radspeichenartigen Verbindungsrohrarmen der Anschluß an die Preßleitung *P*. Im unteren Teile des Trockenraums bildet die Preßleitung eine Rohrspirale *R*, um die Dünnflüssigkeit des Gutes in der Druckleitung und damit auch die Feinheit der Zerstäubung durch Vorwärmung zu erhöhen.

Das Naßgut tritt in Form von feinem Nebel aus den Düsen des Rohrringes in den Trockenraum *T* über, der von einem Warmluftstrom, der bei *W-L* eintritt, unter Benutzung eines Ventilators *V*, dessen Saugleitung an die Decke des Trockenraums angeschlossen ist, durchzogen wird. Der Heizdampfverbrauch von 5–6 *Atm.* beträgt, ohne Rücksicht auf den Kraftaufwand, für eine Lösung, die von 33½% Trockengehalt auf 6% Feuchtigkeit ausgetrocknet wurde, 1,6 *kg* für 1 *kg* zu verdampfendes Wasser, dagegen mit Berücksichtigung der Kraft, die für 100 *kg* auszutrocknendes Wasser 3,5 *PS* beträgt, etwa 2 *kg*; dabei ist die Lufttemperatur im Trockenturm unten 98–122°, oben 70–82° warm, bei einer relativen Feuchtigkeit der Abluft von 33,5–52,4%. Bei der Austrocknung auf 3,0 bis 0,2% Feuchtigkeit sinkt die erreichbare Sättigung der Abluft auf unter 20%, und der Dampfverbrauch steigt auf 2–3 *kg* für 1 *kg* H_2O.

Beim Ravo-Rapid-Zerstäubungstrockner (ZAHN & CO., Berlin) wird nach dem *D. R. P.* 404 480 [1920] und 406 021 [1921] der Verdampfungsstrom spiralig geführt, und nach dem *D. R. P.* 473 455 wird Druckluft zum Zerstäubungsrad geführt; es wird ein gleichmäßiges Zerstäuben und Trocknen erzielt. Die Zerstäubungstrockner können auch gleichzeitig zur Ausführung chemischer Reaktionen dienen.

5. *Stromtrockner.* Ein Schachttrockner besonderer Art ist der von F. A. BÜHLER, bei dem das Gut nicht herunterrieselt, sondern durch den Trockenluftstrom in einem senkrechten Rohr gehoben und fortbewegt wird (*D. R. P.* 161 260, 164 602, 241 045, 241 942, 491 769).

Die Abb. 66 zeigt einen solchen Trockner der SALGE-BÜHLER G. M. B. H., Berlin, in Verbindung mit einem Lufterhitzer für Dampfheizung. Durch den Ventilator wird die Trockenluft angesaugt, in das Fußrohr gedrückt und in Richtung der Pfeile nach oben bewegt. Durch einen Aufgaberegler und eine seitlich angebrachte Eintragwalze wird das zu trocknende Gut in gleichmäßiger Form dem Luftstrom zugeführt und auf diesem mit in die Höhe gerissen. Dem Luftstrom gibt man eine solche Geschwindigkeit, daß er das Gut mitreißt, welches dem Strom entgegen nach unten fallen will und sich je nach der Korngröße mit einer Geschwindigkeit von etwa 6–8 *m*/Sek. nach oben bewegt. Oben am Stoßfänger wird der Strom umgelenkt, und jetzt bewegen sich das Salz und die Trockenluft weiter im Gleichstrom; das Salz eilt vorweg und gelangt in den Zyklon, wo es von der Trockenluft getrennt wird. Eine Austragwalze od. dgl. leitet das Trockensalz ununterbrochen ab. In das Abluftrohr wird ein Staubfilter eingeschaltet.

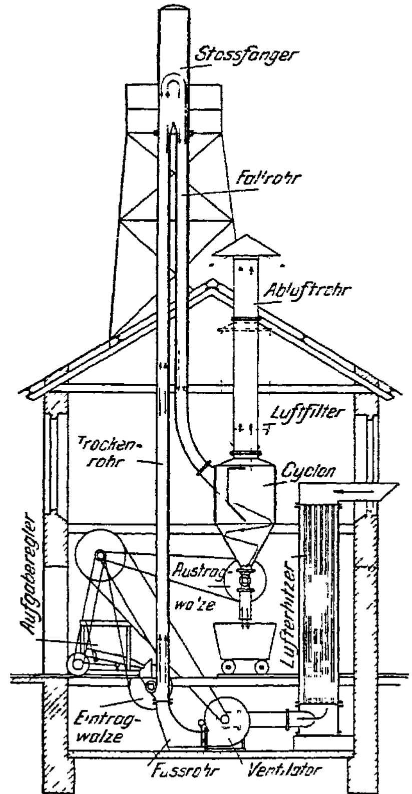


Abb. 66. Schachttrockner der SALGE-BÜHLER G. M. B. H., Berlin.

Der Wassergehalt des Salzes kann etwa 2–7%, unter Umständen bis 25% betragen, trotzdem die Berührungszeit nur wenige Sekunden beträgt. Infolge dieser außerordentlich kurzen Trockenzeit wird in der Hauptsache nur die Feuchtigkeit von der Oberfläche der einzelnen Teilchen entfernt. Die Trocknung kann auch durch Einblasen von Feuergasen u. dgl. erfolgen, falls eine Verunreinigung des Trockengutes durch die Gase damit nicht verbunden ist. Da die Trockenluft mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit durch den Apparat gedrückt werden muß, so ist es notwendig, daß der Ventilator Druckunterschiede bis 50 *mm WS* hervorruft. Der Kraftverbrauch beträgt etwa 1,5–3 *PS* für 100 *kg* stündlich zu trocknendes Salz. Über die Berechnungsverhältnisse vgl. *Chem. Apparatur* **1914**, 7.

In diese Gruppe gehört auch der Umlauftrockner BÜTTNER-REMA-ROSIN (*D. R. P.* 475 815, 520 842 und *D. P. a.*). Das Wesen desselben beruht darin, daß während des Trocknungsvorganges die bereits getrockneten leichten Teile von den noch nicht durchgetrockneten schweren getrennt werden und nach erfolgter Zerkleinerung den Trockner nochmals durchlaufen. Dabei wird die Trockenluft gleichzeitig zur Förderung des Trockengutes verwandt (s. auch *Chem. Apparatur* **1929**, 132).

6. *Bandtrockner.* Während bei den Kanaltrocknern das Gut auf Wagen oder an Ketten hängend durch den Trockenkanal geführt wird, werden auch Bänder in

den sog. Bandtrocknern verwendet, die das Gut durch den Trockenraum tragen (s. Bd. VIII, 225, Abb. 83). Es sind fast stets mehrere Bänder übereinander angeordnet, die an beiden Enden des Kanaltrockners über Walzen laufen, von denen eine verstellbar ist, um die Tücher oder Bänder stets gleichmäßig unter Spannung halten zu können. Die Führungswalzen werden mittels Zahnräder oder Ketten angetrieben, mit Geschwindigkeiten, die je nach dem Trockengut eingestellt werden können; denn die davon abhängige Aufenthalts- bzw. Trockenzeit schwankt zwischen 20′ und 5^h. Das Naßgut wird auf das oberste Band gehoben und fällt in einen Verteilungsapparat, der die gleichmäßige Verteilung auf dem Band bewirkt und gleichzeitig den Austritt der Trockenluft verhindert. Das oberste Tuch nimmt das Gut bis zum Ende mit; dort fällt es auf das darunter befindliche zweite, etwas vorstehende Band, von diesem zum nächsten u. s. f., bis vom untersten das Trockengut in einen Abführungstrichter fällt.

Das Gut wird schonend behandelt, und es bleiben auch solche Stoffe, die zum Zusammenbacken neigen, locker, weil der Zusammenhang beim Abbröckeln am Ende des einen Tuches und Auffallen auf das nächste wieder aufgehoben wird. Die Wahl des Stoffes, aus welchem die Bänder angefertigt werden, richtet sich ganz nach dem Trockengut. Meistens finden gewebte Tücher aus Baumwolle, Kamelhaar oder Hanf Verwendung. Diese besitzen aber nur dann eine einigermaßen befriedigende Lebensdauer, wenn mit niedrigen Trockentemperaturen gearbeitet wird. Auch die Stoffe des Gewebes werden natürlich mit ausgetrocknet und werden durch die Ausdörrung immer spröder und brüchig. Außerdem werden die seitlichen Ränder angegriffen und fasern aus. Bei Salzen, die Laugen enthalten, ist zu beachten, daß die Gewebe infolge der Capillarität die am Salz anhaftende Lauge, z. B. bei Kochsalz die Sole, aufnimmt. Diese Sole trocknet dann ebenfalls aus, das Salz krystallisiert feinkörnig im Gewebe und gibt Veranlassung zur Zerreibung der einzelnen Fäden. Deshalb müssen solche Salze mindestens auf einen Wassergehalt von höchstens 4% vorher abgeschleudert werden, wenn man das Auskrystallisieren und Zerreiben der Fasern verhindern will. Bei z. B. 10% Wassergehalt sind gewebte Faserbänder bei Kochsalztrocknern in wenigen Wochen vollständig zerrieben.

Besser sind deshalb aus Draht gewebte Bänder oder Schuppenbleche. Für Seife verwendet man z. B. Transportbänder aus verzinntem Bronzedraht, deren Kanten mit Hanfgurt eingefaßt sind. Um die Zugkraft aufzunehmen, da die feinen Gewebe leicht zerreißen, sind seitlich noch Gelenkketten angenietet, von welchen sie getragen und zwangläufig geführt werden (s. Kontinuerahmen zur Trocknung appretierter Ware, Bd. I, 558, Abb. 178). Die Breite der Metalltücher darf dann höchstens 1,2–1,5 *m* betragen. Stärkere Drahtgeflechte werden aus verzinktem Draht angefertigt, wie die Drahttransportbänder bei Breiten von 0,1–2,5 *m* und 5–15 *m* Länge. Für flüssiges Naßgut (Farbpasten, Gerbstoffe, Abfallschlamm) werden häufig auch Stahl- oder Bronzebänder angewendet, auf welche die Flüssigkeit auftropft. Die Bänder müssen aber sehr dünn sein, wenn nicht die Raumbeanspruchung der Führungswalzen und somit die Raumbeanspruchung des ganzen Trockners zu umfangreich ausfallen soll. Im allgemeinen soll der Walzendurchmesser mindestens 1000mal der Bandstärke sein, also bei einem Stahlband von 0,3 *mm* mindestens 300, wenn auf lange Lebensdauer gerechnet werden soll. Da solche großen Walzen aber meistens nicht angewendet, sondern fast stets kleinere gewählt werden, so wird das Metallband beim jedesmaligen Umbiegen um die Walze zu stark verbogen und in kurzer Zeit brüchig. Die vielen Bänder mit ihren Lagern erschweren auch den gleichmäßigen Lauf. Bandtrockner sind deshalb im allgemeinen wenig betriebssicher.

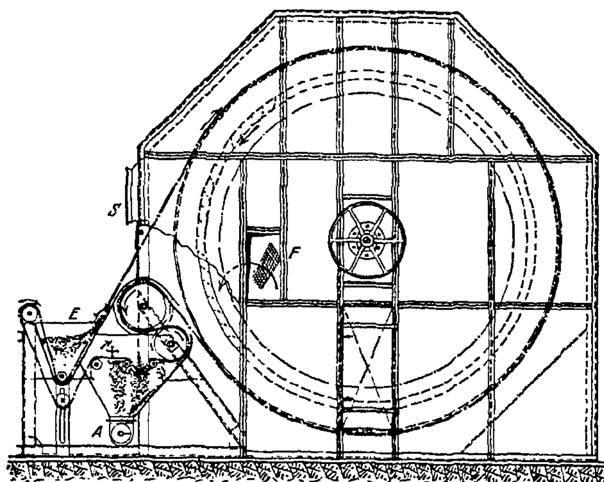


Abb. 67. Schema eines BÜTTNER-Horizontal-Turbinen-Bandtrockners der BÜTTNER-WERKE A.-G., Uerdingen.

Die Bandgeschwindigkeit wählt man je nach der Art des Trockengutes zwischen 0,05 bis 1,0 *m*/Sek. Mit einem Bandtrockner für Kochsalz, welches in etwa 15 *mm* starker Schicht ausgebreitet ist, bestehend aus 8 Tüchern von 3,5 *m* Länge und 1,54 *m* Breite, genügt ein Salzaufenthalt von 40′ im Trockner, um das Salz von 10 auf 2–3% Wasser auszutrocknen. Die erwärmte Luft tritt dann mit 100° ein und 50° aus. Um das Salz aber von 4% auf 0,2% auszutrocknen, ist eine Aufenthaltszeit von wenigstens 2–4^h erforderlich. Die Leistung beträgt täglich, bezogen auf 1 m^2 beschickte Tuchfläche, 200 *kg* Kochsalz. Ein Bandtrockner, dessen Schrankgehäuse 5 *m* lang, 1,2 *m* breit ist und 5 Bänder enthält, trocknet bei 70° Temperatur stündlich 100 *kg* Seife mit 15% Wassergehalt bei

einer Aufenthaltszeit von 30'. Die Firma FRIEDR. HAAS G. M. B. H., Lennep, baut Bandtrockner mit senkrecht geführten Siebbändern, die unten in den die Flüssigkeit zuführenden Trog tauchen, das Gut mitnehmen und trocknen. Bleiweißbrei wird von 18–22% Wassergehalt auf 0,1% ausgetrocknet.

Eine neuartige Form stellt der Horizontal-Turbinen-Bandtrockner der BÜTTNER-WERKE A.-G., Uerdingen, dar. Nach Abb. 67 (*D. P. a.*).

Dieser Trockner besitzt ein Drahtgeflechtband, welches das Naßgut aus dem Trog *E* aufnimmt. Das Band wird auf einer Stabtrommel ruhend durch den Trockner geführt. Ein Ausbrechen des Trockengutes aus dem Band wird vermieden und außerdem das Band äußerst geschont. Das Trockengut wird bei *A* abgeführt. Bei *F* tritt die warme Luft ein, bei *S* erfolgt Luftaustritt.

Den Bandtrocknern ähnlich sind Garn-Stücktuchtrockner, in denen das Garn oder gewebte Stück (Tuch) über Rollen hin- und hergeleitet wird, wie auf dem in Bd. **V**, 57, Abb. 23, dargestellten Oxydationsapparat gezeigt ist. Dieser Apparat wird für Trockenzwecke entweder umkleidet und mit der Heizeinrichtung versehen oder in einer Trockenstube aufgestellt; s. auch die Etagentrockenmaschine für appretierte Ware, Bd. **I**, 558, Abb. 179; Foulard, Bd. **V**, 355, Abb. 214 (Herstellung von Filmen) mit Hotflue, Bd. **IV**, 760, Abb. 234; Trockenhaus für Linoleum, Bd. **VII**, 359, Abb. 187. Des ferneren sind hier zu erwähnen der T.-A.-G.-Erntetrockner der TROCKNUNGSANLAGE G. M. B. H., Berlin, in dem 3000 *kg* Getreide in 1h getrocknet und 150 *kg* Wasser/*h* verdampft werden können.

7. *Plattentrockner.* Diese sind in ihrem äußeren Wesen ähnlich den Bandtrocknern, nur daß in diesem Falle die Unterlagefläche still stehen bleibt und durch geeignete Transportvorrichtungen das Trockengut über die Unterlage bewegt wird. Man erhält dann eine Trockenweise, ähnlich wie bei den Plandarren üblich, nur daß hierbei das Trockengut nicht mehr still liegt, sondern mechanisch vorwärtsbewegt wird (*Chem. Apparatur* **1917**, 53).

8. *Trommeltrockner* sind liegende Zylinder, die in Umdrehung versetzt werden und durch die in geeigneter Weise das Gut und die Trockengase geleitet werden. Sie sind in ihrem mechanischen Teil sehr einfach, übersichtlich, von kräftiger Bauart, besitzen deshalb große Lebensdauer und Betriebssicherheit. Der Betrieb ist ununterbrochen, u. zw. sind die Trommeltrockner für die Bewältigung großer schaufelbarer Massengüter geeignet, die an und für sich wenig empfindlich sind, wie Kalkstein, Ton, Zement (s. Bd. **VII**, 686), Kreide, Chlorkalium (s. Bd. **VI**, 343), Superphosphat und alle anderen Düngesalze, Chemikalien, Schädlingsbekämpfungsmittel, Kohle und Kohleschlamm, Rübenschnitzel, Kartoffelschnitzel, Stein- und Siedesalz, Zucker. Gestatten diese dann noch hohe Eintrittstemperaturen der Heizgase, dann ergeben sich günstige Nutzgrade, indem ungefähr 80% und mehr der Wärme ausgenutzt werden. Bei empfindlichen Stoffen dagegen, die kleine Temperaturgefälle fordern, sinkt der Wirkungsgrad bedeutend.

Für die schnelle, gute Trocknung genügt es nicht allein, große Oberflächen des Gutes zur Verfügung zu haben, sondern diese müssen auch der Wärmezufuhr ausgesetzt sein; immer neue Oberflächen müssen der Strahlung und der Berührung ausgesetzt werden. Nicht alle Körper gestatten dies, wohl aber schaufelbare Stoffe und solche schlamm- sowie pastenartige Produkte, die einer entsprechenden Vorbehandlung im Trommelkopf unterworfen werden. Bei den Kastentrocknern ist der Durchgang der Warmluft, die Berührung aller Teilchen mit der Heizfläche bei unmittelbarer Heizung erschwert. Der Durchtritt wird erleichtert, wenn das Gut frei fällt, die Teilchen lose nebeneinander schweben. Dies wird erreicht in der sich um ihre Achse drehenden Trommel. Die allgemeine Ausführung einer Trommel für die Trocknung von Natriumbicarbonat s. Bd. **VIII**, 27, Abb. 18.

Die Trocknung erfolgt entweder unmittelbar durch Verbrennungsgase oder mittelbar durch Luft, die ihrerseits durch Feuergase oder Dampf erwärmt wird. Doppelwandige Dampfmäntel werden wegen der Erschwerung, die die Zuführung des Heizdampfes und Ableitung des Kondenswassers bereitet, selten angewendet. Statt zum Trocknen die in eigenen Feuerungen erzeugten Feuergase zu verwenden, sollte man dort, wo Abgase aus Dampfkesseln, Schmelzöfen, Calcinieröfen u. dgl. zur Verfügung stehen, diese für die Trocknung nutzbar machen. Bei Massengütern, die gegen hohe Temperaturen nicht besonders empfindlich sind, geht man mit der Temperatur der abziehenden Gase nicht unter 100°. Dann besteht der Vorteil, daß

man auf die Sättigung der Luft bzw. der Heizgase keine Rücksicht zu nehmen braucht; denn bei über 100° ist der Wasserdampf für sich allein beständig, gleichgültig, ob viel oder wenig Luft anwesend ist. Ein Kondensieren von Wasserdampf ist unmöglich. Dann stellt sich auch die Berechnung für den Wärmeaufwand wesentlich einfacher; denn es ist nur noch Rücksicht darauf zu nehmen, daß z. B. die Heizgase bei ihrer Abkühlung bis auf 120° die für den Trockenvorgang notwendige Wärme abgeben können durch eine entsprechende Gasmenge oder hohe Gaseintrittstemperatur. Nicht mehr notwendig ist, nachzurechnen, ob die abgekühlten Gase noch in der Lage sind, die Feuchtigkeit in Dampfform zu erhalten und fortzuführen, wie dies bei den Lufttrocknern unter 100° immer zu beachten ist.

Sind z. B. stündlich 5000 *kg* Chlorkalium von 12% auf 1% Wassergehalt zu trocknen, also von 88 auf 99% Trockengehalt zu bringen, dann verbleibt eine Endmenge von $5000 \cdot \frac{88}{99} = 4444$ *kg*, so daß an Wasser auszutrocknen sind stündlich: 5000 – 4444 = 556 *kg*. Tritt das Naßsalz mit 0° in den Trockner, dann sind zur Verdampfung des Wassers erforderlich 556 · 637 = 354 172 *W. E.* Verläßt das Trockensalz den Trockner mit 80°, dann entführt es dem Trockner 4444 (80 – 0) · 0,173 = 61505 *W. E.* Angenommen, die Wärmeverluste betragen im Trockner 25% = 103 919 *W. E.*, dann ist der Gesamtwärmeverbrauch: 354 172 + 61 505 + 103 919 = 519 596 *W. E.*

Erreicht man eine Gaseintrittstemperatur von 850° und eine Austrittstemperatur von 120°, dann nutzt man ein Temperaturgefälle von 850 – 120 = 730° aus, benötigt also mindestens $\frac{519\,596}{730 \cdot 0{,}238} = \infty\, 3000$ *kg* Heizgase. An Braunkohle mit 2300 *W. E.* wären zu verbrennen, wenn die Wärmeverluste in der Feuerung selbst noch 5% betragen, $\frac{519\,596 \cdot 1{,}05}{2300} = 237$ *kg* stündlich.

Den Heizgasen gibt man eine mittlere Geschwindigkeit von 2 *m*/Sek.; bei größerer Geschwindigkeit wird das Gut zu stark mitgerissen. Die Durchlaufzeit des Trockengutes beträgt 10 – 120'.

Das Gut muß nicht nur in innige Berührung mit den Heizgasen gebracht werden durch die Drehung und Wirkung besonderer Einsätze, sondern es muß auch eine geregelte, langsam fortschreitende Bewegung erhalten. Dies wird erreicht durch eine geneigte Lage der Trommel, durch Neigung der Hubschaufeln oder Anbringung besonderer Bewegungselemente. Der Weg, den das Gut in der Trommel zurücklegt, hängt aber von der Hubhöhe, bis zu der es mitgenommen wird, und dem Neigungswinkel ab, welchen die Trommelachse zur Waagrechten bildet. Je kleiner dieser Winkel ist, umso häufiger muß das Gut gehoben werden, um einen bestimmten Weg zurückzulegen, umso schneller muß die Trommel sich drehen.

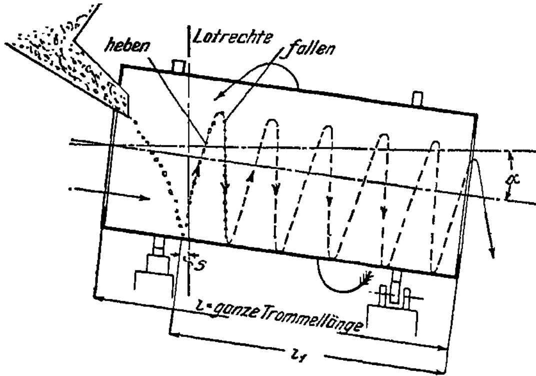


Abb. 68. Schema eines Trommeltrockners.

In einer Trommel von 1,2 *m* lichter Weite einer mittleren Fallhöhe des Gutes von 0,8 *m* einem Neigungswinkel von 3° fällt ein Teilchen nach jedem Hub etwa 5 *cm* vorwärts (wenn dieser Weg nicht vergrößert wird durch die im Gleichstrom bewegten Heizgase oder vermindert bei Gegenstrom, die die Teilchen entweder mitreißen bzw. mehr oder weniger aufhalten). Ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ist der Weg l_1 nach Abb. 68 in der Trommel $l_1 = s \cdot n \cdot z$ (n = Umdrehungen in der Minute, z = Aufenthaltszeit in der Trommel). Die Länge l der Trockentrommel ist abhängig von der Zeitdauer, die der Trockenvorgang an und für sich erfordert. Im allgemeinen sind solche von kleinem Durchmesser und größerer Länge wirkungsvoller, nicht allein in bezug auf die Trocknung, sondern auch auf die Wärmeausnutzung. Die Leistung ist abhängig vom nutzbaren Fassungsvermögen der Trommel. Diese nimmt mit der Umlaufzahl n der Trommel in gewissem Maße zu, weil das Gut häufiger umgeschüttet und in Berührung mit der Trockenluft gebracht wird. Nach obenhin hat aber n eine bestimmte Grenze, weil bei zu großer Umlaufzahl das Gut nicht mehr umgeschüttet wird, sondern unter dem Einfluß der Schleuderkraft am Trommelmantel angedrückt bleibt und mit umläuft. Dies ist der Fall, wenn die Schleuderkraft $C = \frac{m \cdot v^2}{r}$ gleich dem Eigengewicht G ist (m = Masse des Körpers $\frac{G}{g}$; v die Umfangsgeschwindigkeit in *m*/Sek.; r der innere Trommelhalbmesser). Bei einem Trommelhalbmesser $r = 0{,}5$ *m* und bei $n = 42{,}3$ Umdrehungen tritt dieses Gleichgewicht ein. Ohne

die Rechnung anzuführen, ist dann $n = \frac{42{,}3}{\sqrt{D}}$, wenn D der innere Durchmesser $= 2r$ ist. Bei dieser Umlaufzahl würde die Schwerkraft aufgehoben, so daß ein Überstürzen des Inhalts nicht mehr eintreten kann; jede Massenwirkung hört auf. Man geht deshalb mit der Umdrehungszahl auf ungefähr die Hälfte herunter, auf $n = \frac{25}{\sqrt{D}}$. Für die Trockentrommel von $D = 1\,m$ wird dann die höchste Umdrehungszahl $n = \frac{25}{\sqrt{1}} = 25$; für $D = 2{,}5\,m$, $n = \frac{25}{\sqrt{2{,}5}} = 16$. Meistens bleibt man aber noch darunter. Jedenfalls ergibt sich aus dieser Berechnung, daß der Umlauf weder von der Art, Form, noch Größe des Trockengutes beeinflußt wird.

Mit den Gasen wandert das Trockengut meistens im Gleichstrom; es erhitzt sich anfangs wenig, weil die starke Wasserverdampfung wärmebindend wirkt. Erst gegen Ende steigt die Temperatur. Diese darf nie die Entzündungstemperatur (s. Abb. 51, S. 199) erreichen, sonst tritt Selbstentzündung des Trockengutes ein, häufig mit gefährlichen Bränden und Staubexplosionen verbunden. Muß die Anfangstemperatur für empfindliche Trockengüter herabgesetzt werden, so geschieht dies meistens durch Zusatz von kalter Frischluft. Diese muß aber hinter der Feuerung zugemischt werden, um nicht die Verbrennungstemperatur und somit den Wirkungsgrad der Feuerung herabzusetzen. Dabei ist nicht die Temperatur der Zusatzluft von Einfluß auf die Wärmewirtschaft des Trocknens, sondern auch hier wieder lediglich Temperatur und Sättigung der abziehenden Gase. Genau so wie bei den Tunneltrocknern kann man auch hier einen Teil der Gase zurückführen, umlaufen lassen, um deren höhere Sättigung und gleichzeitig niedrigere Temperaturen zu erhalten.

Der Gegenstrom bietet hier noch weniger Vorteile, auch in bezug auf die Wärmewirtschaft, als bei den Tunneltrocknern. Wenn er doch dann und wann angewendet wird, so geschieht dies wegen der geringeren Staubbelästigung. Für temperaturempfindliche Stoffe kann dieses durch den Gegenstrom bewirkte Zurückreißen insofern nachteilig wirken, als die kleinsten, also leichtesten und am schnellsten austrocknenden Teilchen immer wieder zurück in die Trockentrommel geführt werden. Infolge der zu großen Aufenthaltszeit werden sie dann überdörrt, geröstet oder gar

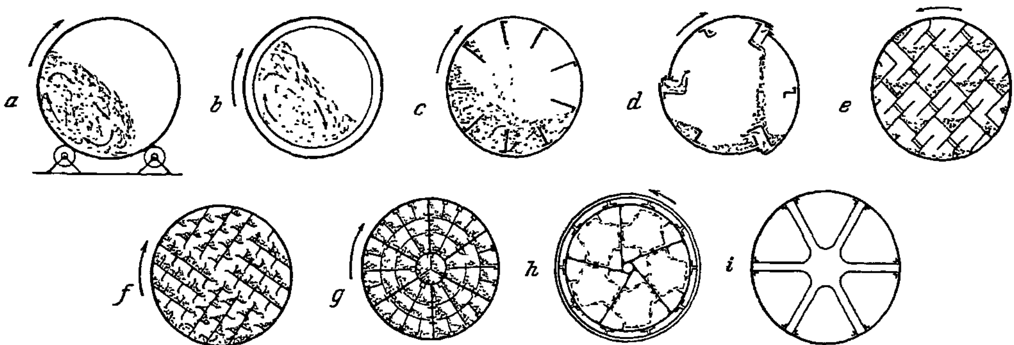


Abb. 69. Schematische Schnitte durch verschiedene Trommeltrockner.

verbrannt. Für empfindliches Gut ist deshalb Gegenstrom unbrauchbar; nützlich dagegen ist er dort, wo nach gelinder Trocknung scharf nachgeröstet werden soll (Zichorie, s. auch Abb. 52).

Die Abb. 69 zeigt schematische Schnitte durch die verschiedenen Trockentrommeln.

a zeigt den Schnitt durch eine einfache zylindrische Trockentrommel, die besonders für backende, scharfe, harte und klumpige Stücke früher Verwendung fand, aber heute durch Trommeln mit Einbauten, wie z. B. 69*h*, ersetzt ist. Unter Umständen wendet man auch Panzerauskleidung aus Stahlguß u. dgl. an, um die starke Abnutzung zu vermindern.

b zeigt die Auskleidung einer solchen Trockentrommel mit Steinzeug, um auch gegen Säure und saure Gase widerstandsfähig zu sein.

c: Angenietete Hubschaufeln heben das Gut, welches nach Erreichung des Böschungswinkels über die geneigte Fläche abrutscht. Es wird in den Trommelraum ausgestreut, durchdringt die Heizgase und kommt mit diesen in innige Berührung. Die Fallhöhe beträgt ungefähr 0,7 vom Trommeldurchmesser.

d ist eine Trockentrommel nach Patent CUMMER (NAGEL & KAEMP, Hamburg [s. Bd. **VI**, 343]). Die umlaufende Trommel ist mit einer Anzahl von Öffnungen versehen, auf die im Innern eigenartig konstruierte Rohrstutzen aufgesetzt sind. Die Rohrstutzen, die infolge ihrer besonderen Bauart zugleich als Hubschaufeln dienen, ermöglichen das Eintreten der Heizgase in das Trommelinnere, verhindern aber zugleich auch das Herausfallen des Trockengutes aus der Trommel. Die Trommel besteht aus mehreren exzentrisch zur Trommelachse angebrachten segmentartigen Längsteilen. Die Längsschlitze, die sich meist über die ganze Trommellänge erstrecken, sind im Innern der Trommel von Kammern umgeben, die durch die Winkeleisen gebildet werden. Der in der Längsrichtung der Trommelachse verlaufende rechtwinklig abgebogene Teil des Winkeleisens soll verhindern, daß bei der Umdrehung der Trommel das herabfallende Trockengut in die Kammern eindringt und letztere ausfüllt. Das durch die Drehung der Trommel über das Winkeleisen in die Kammern fallende Salz wird, wie die Abb. *d* zeigt, nach dem oberen Teile der Trommel geschafft und von hier wieder hinabgeschüttet.

e ist ein Zellentrockner (TROCKNUNGSANLAGEN-GES., Berlin). Es sind besondere Bleche eingebaut, die für eine gleichmäßige Verteilung des Trockengutes über den ganzen Querschnitt der Trommel sorgen, und gleichzeitig wird die Fallhöhe und somit die Staubbelästigung vermindert. Anwendbar nur für rieselndes Gut. Die Zelleneinsätze nehmen ebenfalls Wärme von den Heizgasen auf und leiten sie an das Gut weiter, die Trockenleistung vergrößernd.

f ist eine Rieseltrommel (BÜTTNER, Uerdingen; MASCHINENF. GREVENBROICH A.-G., Magdeburg; SCHILDE-HAAS UNION, Hersfeld und Lennep; *Chem. Apparatur* **1928**, 139), auf welcher die einzelnen Fächereinsätze in anderer Weise angeordnet sind. Man sieht die Zu- und Abfuhr des Gutes; besondere Hilfsmittel sind notwendig, um bei allen diesen Zellentrommeln eine gleichmäßige Füllung der einzelnen Zellen zu erreichen.

Eine solche Trommel von 2,4 *m* Durchmesser, 12 *m* Länge, Gefälle 1 : 150, Umdrehungszahl 3,5 in 1′, mit Wanderrostfeuerung, hat für zerkleinerte Rübenblätter 126 000 *kg* Leistung in 24^h, 60 *kg* Kohle für 100 *kg* Trockenblätter, Ausbeute von 450 *kg* feuchten Blättern ungefähr 100 *kg* Trockenblätter; Feuergase am Trommelanfang 530°, Ausgang 95°, erforderlicher Luftzug am Ventilator 32–38 *mm WS*; Leistung bei geschnitzelten Zuckerrüben 113 900 *kg* in 24^h, die 47 000 *kg* Trockengut ergaben; Gehalt an schwefliger Säure (aus den Heizgasen) 0,0625%.

Für grobes, lockeres, leichtes, hohlpyramidenförmiges, in offenen Verdunstungspfannen (s. Bd. **I**, 11; Bd. **VIII**, 53) gewonnenes Kochsalz gibt SCHILDE-HAAS UNION, Lennep, an, daß infolge der geringen Fallhöhe in den Einbauten das Schütt- und Stauchgewicht nahezu voll beibehalten wird; zwecks Vermeidung von Mißfärbung des Kochsalzes sind die inneren Trommeleinrichtungen dauerhaft verzinnt; Austrocknung auf 0,5% ohne Verkrusten der Einbauten.

g ist ein Radial-Zellen-Trommeltrockner von MÖLLER & PFEIFFER, Berlin W 10.

h ist ein Querschnitt des Zellen- und Riesel-Einbaues Simplex der SCHILDE-HAAS UNION, Hersfeld und Lennep. Das Trockengut rieselt im Sinne der eingezeichneten Pfeillinien. Die weiten Zellen verhindern ein Verstopfen.

i ist ein Querschnitt einer mittelbar beheizten Trockentrommel mit beheizbarem Zelleneinbau der SCHILDE-HAAS UNION, für Stoffe, die wohl bei hoher Temperatur getrocknet werden sollen, aber nicht mit den Heizgasen in Berührung kommen sollen.

Die Trommel *f*, die spezifisch große Füllung aufweist, hat dabei den Vorteil, daß etwaige überfüllte Zellen überschüssiges Gut anderen, weniger gefüllten zuleiten. Außerdem können die Trocknungsgase bei diesem System stets temperatur-

ausgleichend wirken, was bei solchen nach Abb. 69 *e*, *g* und *h* wegen der allseitig geschlossenen Zellen unmöglich ist.

Der Vorteil dieser Zellentrommel besteht in einer innigen Verteilung des Trockengutes über den ganzen Querschnitt der Trommel und Vergrößerung der Berührungsheizfläche, somit starke Trockenleistung. Die Fallhöhe ist gering, daher geringe Staubbelästigung und Zerkleinerung des Gutes. Bei hartem, scharfem Trockengut erfolgt starke Abnutzung der Zellenbleche; dann sind Einrichtungen erforderlich, die eine leichte Auswechselbarkeit gestatten. Anwendbar sind Zellentrommeln nur für rieselndes, nicht backendes Gut. Das Anbacken von Salzen mit großem Gehalt an Mutterlauge oder bei schlammigen und klebrigen Stoffen macht sich häufig unangenehm nur im vorderen Teil der Trockentrommel bemerkbar. Verschiedene Hilfsmittel können deshalb an dieser Stelle dem Übelstand abhelfen. Nach dem *D. R. P.* 202 687 läßt HECKING den vorderen Teil frei, ohne Einbauten, und gestaltet ihn vollkommen glatt, so daß Ecken, die das Ablagern begünstigen, vermieden werden. Ketten, die an beiden Enden befestigt sind, sonst lose hängen, schlagen und reiben beim Drehen der Trommel die Ansätze ab und halten die Wandungen rein (s. Bd. VIII, 27, Abb. 18). Zum gleichen Zweck werden auch lose Rollen (FRISCHER, *D. R. P.* 421 319, 479 212) eingelegt oder pendelnde Klappen (HUMBOLDT) eingebaut. Vermischen eines Teils des Trockengutes mit dem Naßgut wirkt ebenfalls nützlich. Backt das Gut in kugelartigen Klumpen zusammen, so bringt man auch am Ende der Trommel z. B. eine am Umfang gerippte und an der Stirnseite gezahnte Walze an (MERZ), die um eine waagrechte Achse schwingen kann; indem die Walze bei der Drehung der Trommel sich auf dem inneren Trommelumfang abrollt, wird das zwischen die Zerkleinerungsvorrichtung und den Trommelumfang gelangende Gut zerkleinert. Erwähnt sei noch, daß es auch gelingt, schlamm- und pastenförmige Produkte, wie z. B. Eisenhydroxyd mit 75% H_2O, in derartigen Drehtrocknern mit Rieseleinbauten zu trocknen, wenn man sie im Trommelkopf vorbehandelt. Die Produkte erhalten dann eine Konsistenz, die bei dem Gut eine Weiterleitung in die weitmaschigen Zellen ermöglicht.

Die Zahlenreihe VII gibt einige überschlägige Werte für Trommeltrockner.

Zahlenreihe VII.

Art der Trockentrommel	Naßgut: Art	Naßgut: Menge, stündlich getrocknet kg	Naßgut: bezogen auf 1 m^3 Gesamttrommelinhalt kg/h	Naßgut: Feuchtigkeitsgehalt %	Trockengut, Wassergehalt %	Trockentrommel: Durchmesser m	Trockentrommel: Länge m	Heizstoff, Art	Heiz- bzw. Trockenluft: Eintritt t_4	Heiz- bzw. Trockenluft: Austritt t_5	Kraftverbrauch
Einsatzlose zylindrische Trommel (Abb. 69 *a*)	Zuckerrübenschnitzel	1000	75	84	15	1,5	7,5	Braunkohle	400 bis 500	100	16
Rieseltrommel BÜTTNER (Abb. 69 *f*)	zerkleinerte Rübenblätter	5000	95	–	–	2,4	12	Wanderrost-steinkohle 6400 *W. E.*	530	95	–
Trommel mit Hubschaufeln (Abb. 69 *c*)	Kochsalz	2000	150	6–4	0,2	1,3	10	Dampfröhren-erhitzer	150 bis 200	–	–
CUMMER-Trommel (Abb. 69 *d*)	Kalisalz	8000	475	12	0,5	1,37	11,5	Steinkohlen-feuer	–	–	14
MÖLLER & PFEIFFER (Abb. 69 *g*)	„	8000	450	10	0,5	1,6	9	minderwertige Braunkohle	–	–	7
SAUERBREY (Abb. 69 *c*)	„	3475	610	14	1,3	1,1	6	Nuß-steinkohle	–	100 bis 120	14
Rieseltrommel	Weißzucker	2000	130	–	–	1,6	7,5	Dampfheiz-körper, 2 *Atm.*	–	–	10
HAAS-SIMPLEX (Abb. 69 *h*)	Ton	15000	460	20	3,0	2,0	11	Nuß-steinkohle	–	–	–
SCHILDE-Rieseltrommel (Abb. 69 *f*)	Kalisalz	27500	1080	12	0,5	1,8	10	Kohlenstaub	–	110	23

Bayer (*D. R. P.* 331 784) bringt in einen Ofen geschlossene Trommeln, die ein ununterbrochenes Trocknen gestatten sollen, ohne daß das Gut mit den Ofengasen in Berührung kommt. Die Trommeln werden mit Laufringen versehen, die auf einem Gleis der geneigten Ofensohle laufen. Die Förderung der Trommeln durch den Ofen hindurch geht bei gleichzeitigem Durchmischen des Gutes in den Trommeln ohne mechanische Hilfsmittel vor sich.

9. *Mulden- oder Schaufeltrockner* bestehen aus einem oder mehreren muldenförmigen, feststehenden Trögen oder Zylindern, die durch Gase bzw. mit Dampf beheizt werden. Sie sind nur verwendbar für schaufelbares Gut, das durch ein inneres Rühr- oder Schaufelwerk ständig in Bewegung gehalten wird. Häufig ist auch dieses Schaufelwerk heizbar. In Bd. III, 630, Abb. 217 ist eine Schaufeltrockneranlage für Stärke dargestellt. Abb. 70 stellt schematische Schnitte durch verschiedene Ausführungsarten dar.

a zeigt einen Zylinder mit Schaufelwerk, ummauert, der von außen durch Feuergase beheizt wird, die dann häufig auch noch durch das Innere gehen. Der Zylinder ist, um gute Heizwirkung zu erzielen, aus Metall (Eisen, Kupfer). Die zum Trocknen und Calcinieren häufig verwendete THELENsche Pfanne (Bd. VIII, 28, Abb. 19, 20) hat eine hufeisenförmige Mulde, ebenso wie der in Abb. 21 daselbst dargestellte Roaster.

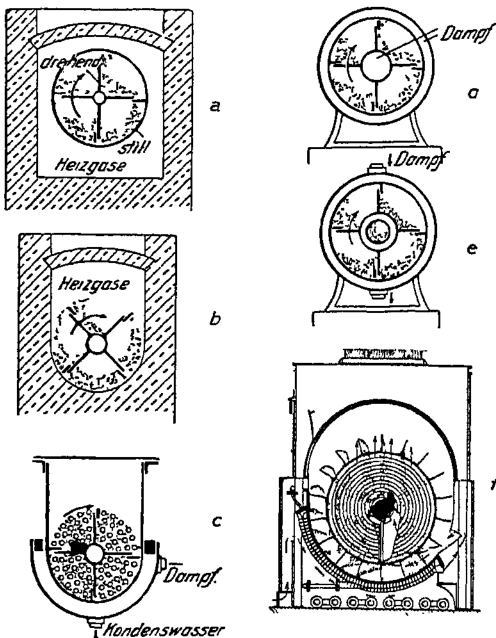


Abb. 70. Schnitte durch Muldentrockner.

b zeigt eine gemauerte Mulde mit innerem Schaufelwerk. Die Heizgase ziehen durch die Mulde und kommen in innige Berührung mit dem Gut (BÜTTNER & MEYER, Uerdingen a. Rh.).

c zeigt eine dampfgeheizte, hufeisenförmige Mulde mit umlaufendem Röhrenbündel, an dem Schaufeln befestigt sind, Dampf in den Heizrohren, das Trockengut außen (s. auch Bd. V, 592, Abb. 312). Die Leistung ist bei sehr feuchtem Gut 5–10 *kg* Wasser/m^2/h, bei der Gipstrocknung 0,6 *kg* Wasser/m^2/h.

d zeigt einen Zylinder mit Dampfmantel und innerem geheiztem Schaufelrohr (E. PASSBURG und B. BLOCK).

e zeigt einen Zylinder mit Dampfmantel und innerem geheiztem Rohr, ebenfalls doppelwandig; das Gut geht erst durch das Heizrohr, dann durch den äußeren Zylinder zur Erreichung eines längeren Trockenwegs (PETRY & HECKING, Dortmund).

f zeigt einen Muldentrockner mit beheizbarem Spiralrohrbündel der SCHILDE-HAAS UNION.

Die Abb. 71 stellt einen Schaufeltrockner von EMIL PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, mit mehreren übereinanderstehenden Vakuumzylindern dar, die für große Leistungen gebaut werden.

Durch das Becherwerk *a* wird das feuchte Gut auf die Waage *b* gehoben und von dort in den Sammeltrichter *c* geschüttet. Aus diesem gelangt das Gut in den selbsttätigen Abfüllapparat *d*, der noch unten weiter beschrieben wird. Das Gut wird erst in dem Vakuum-Trockenzylinder e_1, der im Schnitt die Form der Abb. 70 *d* besitzt, vorgetrocknet und läuft dann weiter zum zweiten Zylinder e_2, von dort in die Entleerungsschnecke *g*. Bei der Trocknung fällt der am Gut anhaftende Schmutz als Staub ab; er wird durch Siebeinbauten *f* selbsttätig abgeleitet. Das getrocknete Gut nimmt unter Vakuum eine Temperatur von 35–40° an. Sie muß nach beendeter Trocknung wie bei jedem andern Trockner heruntergesetzt werden, wenn z. B. das Getreide lagerfähig sein soll. Zu dem Zwecke läuft das Getreide in die Kühlkessel h_1-h_3. An diese ist eine besondere Luftpumpe angeschlossen mit Oberflächenkondensator *q*, so daß in den Kühlgefäßen eine höhere Luftleere erzeugt wird als in dem Trockner e_1 und e_2. Durch die höhere Luftleere verdampft noch etwas Feuchtigkeit aus dem Getreide, die Wärme verbraucht und auch das Getreide entsprechend herunterkühlt. Das gekühlte Getreide

wird in die Sammelschnecke *i* abgelassen und durch das Becherwerk *k* dann dem Getreidespeicher zugeführt. Die in dem Schaufeltrockner e_1, e_2 durch die Verdampfung freiwerdenden Wasserdämpfe gehen durch die Brüdenleitung *l*, *m* in den Gegenstrommischkondensator *n*, wo sie durch Wasser niedergeschlagen werden. Über einem Wasserabscheider *o* wird dann die Luft durch die Pumpe *p* abgesaugt, die für die erforderliche Luftleere in der Trockenanlage sorgt.

Die Billigkeit verlangt lange Trockentrommeln von kleinem Durchmesser, ähnlich wie bei den Trommeltrocknern; aber hier wirkt das Umschaufeln günstiger bei größerem Durchmesser. In einem kleinen Trockner wird durch die Schaufeln das Gut zu fest gegen die Wandung gepreßt, was nachteilig wirkt; bei einem großen

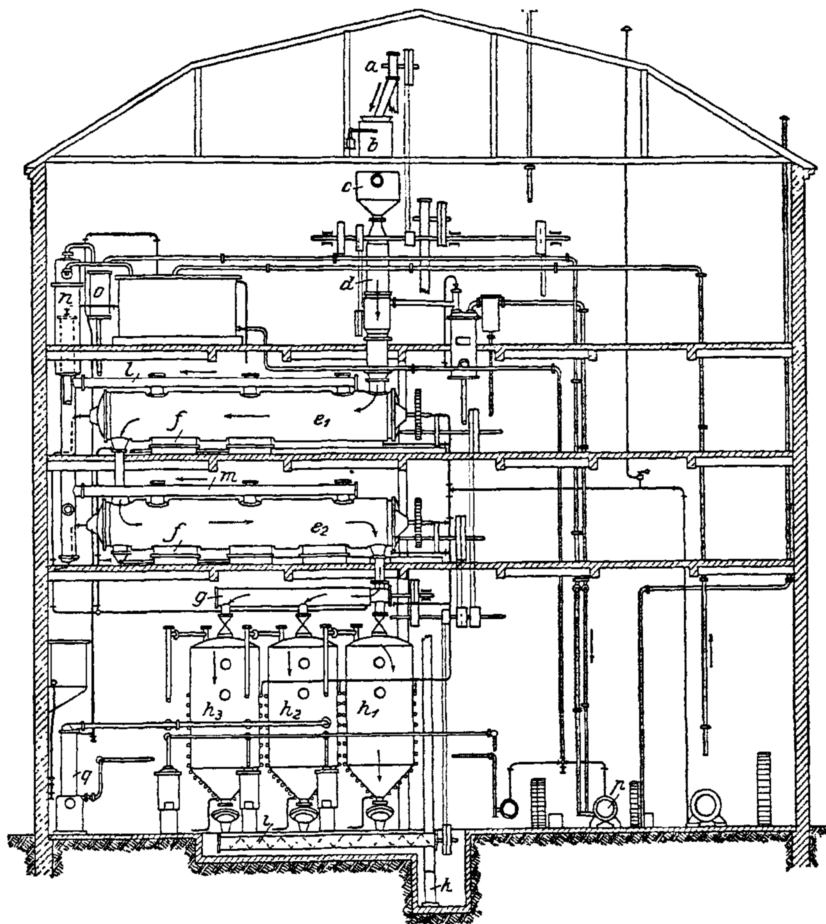


Abb. 71. Getreidetrockner von E. PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

Trockner üben die Schaufeln weniger seitlichen Druck aus, heben das Gut höher und sorgen für ein besseres inniges Durchschaufeln.

Mit 1 m^2 Heizfläche können bei Dampfheizung 4 – 10 *kg* Wasser stündlich ausgetrocknet werden.

10. Röhrentrockner sind Trockner mit sich drehendem Heizrohrsystem, ähnlich dem schematischen Schnittbild 70 *c*; aber in diesem Falle geht das zu trocknende Gut durch die Rohre, während das Heizmittel die Rohre umspült. Besondere Anwendung haben Röhrentrockner für die Trocknung erdiger Braunkohle in den Brikettfabriken gefunden. Die Abb. 216, Bd. **II**, 582, zeigt einen SCHULZschen Röhrentrockner (*D. R. P.* 32220 [1884]).

1 m^2 verdampft 2,2 – 4,6 *kg* Wasser mit Heizdampf von 1,5 – 3,5 *Atm.* Überdruck aus Braunkohle von 60% auf 12% Wassergehalt. Heizdampfverbrauch 1,3 *kg* für 1 *kg* Wasseraustrocknung. Eintritt der Kohle z. B. 10°, Austritt 82°, Luftaustritt 105°, Luftgeschwindigkeit in den Trockenrohren 1,0 – 2,2 *m*/Sek. Der Durchlauf des rieselnden Gutes erfolgt durch die um 3 – 7° geneigte Lage der Achse

11. Walzentrockner sind Trockner, deren Heizfläche, aus zylindrischen hohlen Walzen bestehend, unmittelbar mit dem zu trocknenden Gut in Berührung kommt Diese Walzen ruhen mit ihren ebenfalls hohlen Zapfen in Lagern und werden durch Dampf, Wasser, Öl, Verbrennungsgase oder elektrisch beheizt. Sie werden in langsame Umdrehung versetzt und besitzen eine glatt polierte Oberfläche, die eine gute Berührung mit dem Trockengut und ein leichtes Abnehmen gestatten soll. In Anwendung sind Ein-, Zwei- oder Doppelwalzen- und Mehrwalzentrockner.

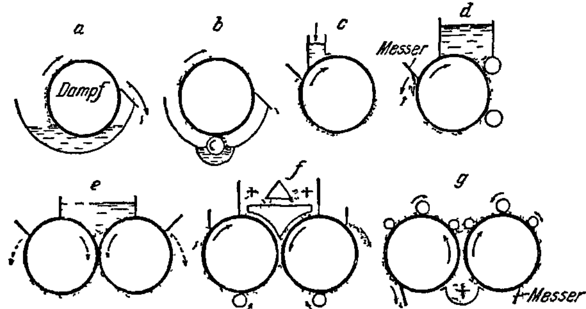


Abb. 72. Schematische Darstellung verschiedener Konstruktionen von Walzentrocknern.
a Eintauchwalze; *b* Auftragwalze; *c* Berieselungswalze; *d* Glättwalze; *e* Zweiwalzen; *f* untere Glattwalzen; *g* obere Glättwalzen (Zuführung von unten).

Die Abb. 72 zeigt die verschiedenen Konstruktionsarten in schematischen Querschnitten.

a zeigt eine Eintauchtrommel mit einer Walze, die in die Flüssigkeit eintaucht, sich mit dünner Schicht bedeckt und auf dem Wege bis zu den Schabemessern durch Heizdampf, der in die Walze geleitet wird, das anhaftende Gut trocknet. Für Milch ist eine Eintauchtrommel unter Verwendung von Vakuum in Bd. VII, 566, Abb. 225, näher beschrieben, ohne Vakuum in Bd. VII, 567, Abb. 227, für Calciumacetatlösung in Bd. VI, 180, Abb. 72. Wichtig ist es, daß die zu trocknenden Flüssigkeiten nicht mit den seitlichen Stirnwänden des Walzentrockners in Berührung kommen (*D. R. P.* 162 237, 166 045), weil sie dort ungleichmäßig antrocknen und anbacken würden. Außerdem würden sie durch Ablaufen des Öles, welches von den Tragzapfen kommt, verunreinigt.

b: Einwalzentrockner mit Auftragwalze für klebrige Stoffe (Malzextrakt, Kaffee-Extrakt u. s. w.), die bei Eintauchtrommel *a* in zu dicker Schicht mitgenommen würden. Hier taucht nur die kleinere, ungeheizte Walze in die sirupartige Flüssigkeit, nimmt diese mit und trägt bzw. verreibt sie in dünner Schicht auf die eigentliche größere, geheizte Trockenwalze. Bei dem Einwalzentrockner der Büttner-Werke A.-G., Uerdingen, System Sasse, *D. R. P.* 488 433, 492 567, 510 757 sind zwei Auftragwalzen hintereinandergeschaltet, so daß das Naßgut in sehr dünner Schicht gleichmäßig auf die Trockenwalze aufgetragen wird. Bei Hefetrocknung (Schilde) an Luft, 0,75 *Atm.* Dampfdruck n 4, von 84 auf 6,6% Wassergehalt, leistet 1 m^2 Heizfläche 16 *kg* Wasser in der Stunde.

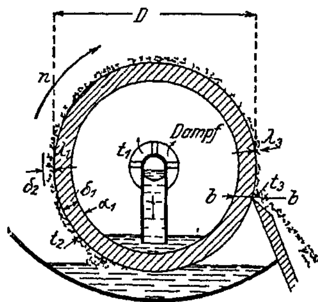


Abb. 73. Eintauchwalze.

c: Einwalzentrockner mit Berieselung. Hier erfolgt die Verteilung des zu trocknenden Gutes durch Berieselung von einem seitlich angebrachten Trog. Für dünne Lösungen ist das Dichten schwierig und deshalb der Betrieb, besonders auch bei schäumenden Lösungen, unzuverlässig. Bei Hefetrocknung (Soest) verdampft 1 m^2 11 *kg* Wasser mit Heizdampf von 2 *Atm.*, $n = 4$. Eine besondere Anwendungsart stellt die Filmgießmaschine dar (Bd. V, 351, Abb. 211). Über Vakuumtrockenwalze mit aufgespritzter Schicht s. *Chem. Apparatur* **1926**, 8; mit Verdampfer ebenda **1925**, 175. – Eine Abart ist die Trockenmaschine mit aufgelegten photographischen Papieren (Bd. VIII, 461).

d: Der Verteilungstrog befindet sich ebenfalls oben für breiige Stoffe (Kartoffeln); daran anschließend sind mehrere Glättwalzen vorgesehen, welche die Naßgutschicht, die anfangs durch die lebhafte Verdampfung uneben und rauh wird,

immer wieder glättet und fest gegen die Trockenwalze drückt. Dadurch erfolgt gute Wärmeübertragung und somit bessere Trockenleistung.

e: Zweiwalzentrockner (sog. Doppeltrommeln), bei welchen die Walzen einander fast dicht berühren; für dünne Flüssigkeiten, aber auch breiige Stoffe, erlauben Pufferfedern ein elastisches Einstellen bei Schichtdicken, die beim Hereingeraten von starken Stücken das Ausweichen gestatten. Für Milch s. Bd. **VII**, 566, Abb. 226; s. auch Bd. **I**, 23, Abb. 42; für Schlempe Bd. **I**, 738, Abb. 237; für Seife Bd. **IX**, 386, Abb. 227; für Eier Bd. **VI**, 761. Bei Hefetrocknung verdampft 1 m^2 stündlich etwa 35 *kg* Wasser. Es werden Leistungen zwischen 20—90 *kg* Wasserverdampfung m^2/h je nach der Art des Gutes erzielt.

f: Zweiwalzentrockner in besonderer Ausführung für Kartoffeln. Die Walzen stehen nebeneinander mit größerem Zwischenraum, um Steine, Eisenstücke u. dgl., die in der Kartoffelwäsche häufig nicht vollkommen zurückgehalten werden, hindurchgehen zu lassen, ohne Nachteile für die Trockenwalzen. Glättwalzen arbeiten wie *d*.

g: Doppelwalzen, die ebenfalls nebeneinander mit weitem Abstande stehen und sich nach außen drehen, für Kartoffeln, bei denen der Kartoffelbrei von oben zugeführt wird; Steine u. dgl. werden durch eine besondere Schnecke abgeführt. Die Dichtung dieses Kastens bereitet einige Schwierigkeiten.

Durch die unmittelbare innige Berührung erfolgt gute Wärmeübertragung an das Trockengut, deshalb in bezug auf 1 m^2 Heizfläche die leistungsfähigsten Trockner, wenn das Naßgut sich in dünner Schicht, sei es in flüssiger oder breiiger Form, auftragen läßt. Bei Lufttrocknern muß man Temperaturen von 100° und höher rechnen, darf solche Walzentrockner deshalb dann im allgemeinen nur für Trockengüter verwenden, die derartige Temperaturen vertragen; sonst ist Luftleere anzuwenden. Von Wert als Vortrockner, um das dünnflüssige, breiige Gut erst in schaufelbare Form überzuführen, die dann die Fertigtrocknung in Schaufeltrocknern (S. 224) gestattet, die, bezogen auf 1 m^2 Heizfläche, in der Anschaffung billiger sind. Hauptanwendungsgebiet für nicht zu dünnflüssige, teigig-breiige Massen, Hefe, Schlempe, Blut, Milch, Gerbstoffextrakt, Salzlösungen, auch anwendbar für Erzeugnisse, die erst durch Zerkleinern, Dämpfen, Erhitzen in diesen Zustand gebracht werden, z. B. Kartoffeln, Fleischabfälle, Fischdünger. Forderung für gutes Arbeiten ist: Gleichmäßige Vorbereitung des Trockengutes zur Vorzerkleinerung, Dämpfen, Mischen und größere Sammelrinne, Walzen elastisch ausreichend lagern oder Auseinanderrücken der Walzen bei Stoffen, die harte Körperchen als Verunreinigung enthalten, dann Anbringung von Glättwalzen; gute Verteilung des breiigen Naßgutes auf den Walzen durch Rührer; Schabemesser leicht anliegend, elastisch beweglich, damit wohl das Trockengut leicht abgenommen werden kann, aber die Walzen weniger angegriffen werden (über das Weichwerden ursprünglich harter Schabemesser s. *Chem. Apparatur* **1926**, 72); gute allseitige Abführung der Wrasen und Brüden; gleichmäßige Dampfverteilung in den Walzen, vollkommene Entwässerung und Entlüftung.

Im allgemeinen werden die Walzenmäntel, auf die das Naßgut aufgetrocknet wird, aus Gußeisen angefertigt. Doch findet für saure Stoffe Bronze Anwendung. Kupfer, Blei u. dgl. sind zu weich und leiden unter der abschabenden Wirkung der Messer. Schmiedeeisen, V 2 A-Stahl sind nicht genügend stabil; es entstehen leicht Verwerfungen. Steinzeug ist wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit und geringen Zugfestigkeit, die dem Innendruck nicht widerstehen würde, ungeeignet.

Die Trockenwalzen bewegen sich mit 1—10 Umdrehungen in der Minute. Die Trockenleistung ist abhängig von der Heizfläche der Trockenwalze (Durchmesser × 3,14 × nutzbare Länge xy; wenn y die nutzbare, äußere, einerseits von Gut bedeckte, andererseits von innen beheizte Walzenoberfläche ist) und der Temperatur des Heizmittels. Je leichter das Gut trocknet, umsomehr kann die Trockenzeit abgekürzt werden und umso schneller muß sich die Trockenwalze in der Minute umdrehen. Läuft eine Trockenwalze von 0,5 m Durchmesser mit $n = 6$ Umdrehungen in der Minute für ein bestimmtes Gut, dann muß eine gleichartige Trockenwalze, aber von 1,5 m Durchmesser, auch mit $n = 6$ umlaufen, damit dieselbe Trockenzeit, in diesem Falle $\frac{60}{5} = 12''$, zur Verfügung steht. Die Umfangsgeschwindigkeit oder auch die zur Verfügung stehende Heizfläche ist (bei gleicher Walzenlänge)

$\frac{1,5}{0,5} = 3$mal größer, also auch die Trockenleistung. Werden mit der kleineren z. B. 100 *kg*/h getrocknet, so können mit der größeren 300 *kg* getrocknet werden. Die Trockenleistung ist demnach proportional der Heizfläche.

Der Temperaturunterschied, der die Menge der durchtretenden Wärme beeinflußt, ist abhängig von der Temperatur des Heizmittels und der Temperatur, bei der die Trocknung erfolgt. Bei den Walzentrocknern, die an der Luft arbeiten, beträgt die Trockentemperatur 90—100°, und da für eine gute Leistung bei Dampfheizung ein Temperaturunterschied von mindestens 50° erwünscht ist, so muß der Heizdampf eine Temperatur von mindestens 140—150° oder eine Dampfspannung von 2,5—4,0, auch 5,0 *Atm.* besitzen. In dem Vakuumtrockner ist die Trockentemperatur im allgemeinen 30—50°, so daß mit Abdampf von 110° oder 0,5 *Atm.* gute Trockenleistung erreichbar ist.

Im allgemeinen wird bei der Trocknung das entstehende Trockengut als Haupterzeugnis betrachtet, während die auszutreibende Feuchtigkeit, das Wasser oder andere Lösungsmittel, das Abfallprodukt sind. Ein Fall, bei dem die Verhältnisse umgekehrt liegen, ist die Umwandlung des Natriumformiats in Ameisensäure. Das Gemisch des Formiats mit Schwefelsäure (Bd. **I**, 342) muß unter Vakuum destilliert

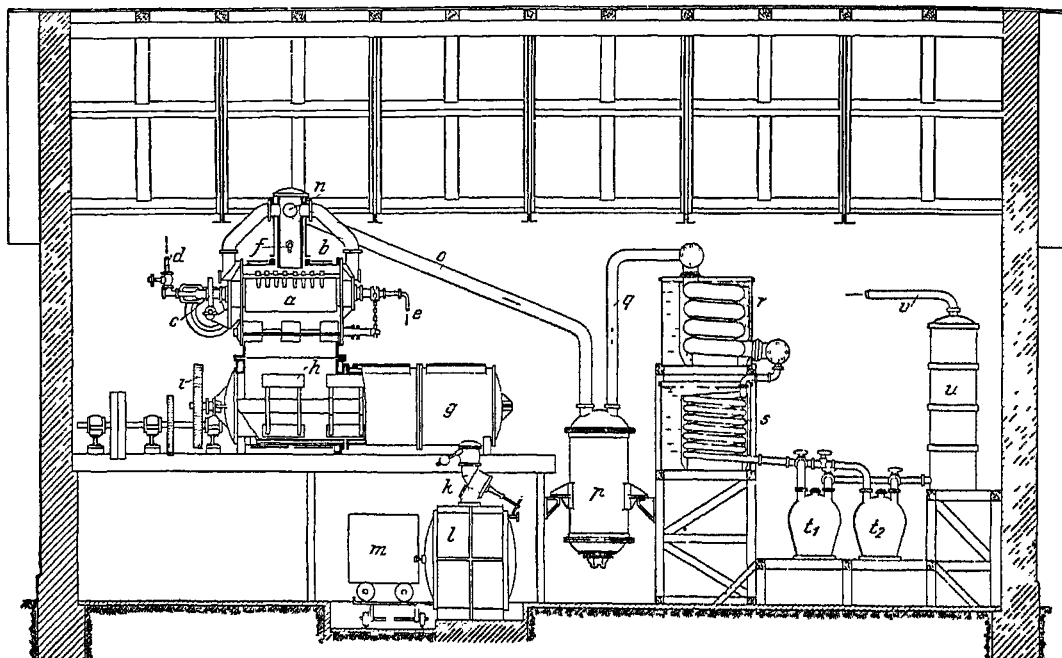


Abb. 74. Vakuum-Schaufeltrockner zur Herstellung von Ameisensäure nach *D. R. P.* 305429 der CHEMISCHEN FABRIK GRÜNAU und A. BRÄUER von E. PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

werden, um die Ameisensäure zu verdampfen und möglichst rein zu gewinnen. Um Verluste zu vermeiden und hochprozentige Ameisensäure zu gewinnen, muß die Destillation bei niedriger Temperatur schnell und in dünnen Schichten erfolgen.

Hierzu wird nach *D.R.P.* 305429 (CHEM. FABRIK GRÜNAU und A. BRÄUER) die Vakuumdoppeltrommel *a* nach Abb. 74 verwendet. Diese ist mit einem Nachtrockner *g* und Ausfüllgefäß *l* verbunden. Das Reaktionsgemisch wird aus einem Rührwerkskessel mittels Vakuums durch den Stutzen *f* eingesaugt und auf die dampfgeheizten Walzen *a* in dünner Schicht verteilt. Unter dem Einfluß des Dampfes, der bei *d* eintritt und bei *e* als Kondenswasser abläuft, und der Luftleere wird die Ameisensäure verdampft, während durch Schabmesser *b* das trockene und somit von Ameisensäure befreite und als Abfall geltende Natriumsulfat abgeschabt wird. Es fällt in den dampfgeheizten Schaufeltrockner *g*, der mit Rührwerk *h* versehen ist, das durch Zahnrad *i* angetrieben wird, um auch die letzten Reste von Ameisensäure abzudampfen, so daß der Gehalt an Ameisensäure im Natriumsulfat auf etwa 1—0,5% heruntergebracht wird. Für die Destillation sind für je 100 *kg konz.* Ameisensäure 75 *kg* Heizdampf mit 0,5—2 *Atm.* erforderlich. Die durch den Dom *n* und die Leitung *o* entweichende Ameisensäure wird in einem Staubfänger *p* aus Steinzeug von der geringen Menge mitgerissenen Staubes befreit, geht durch *q* weiter und wird in Doppelschlangen aus Steinzeug *r* bzw. *s* kondensiert und durch Druckfässer t_1 t_2 abgeleitet. Die unkondensierbaren Gase werden durch Steinzeugwaschtürme *u* geleitet, um die letzten Reste an Ameisensäure zurückzuhalten, wodurch sowohl eine Beschädigung der Luftpumpe, die an die Leitung *v* angeschlossen ist, als auch eine Belästigung der Umgebung vermieden wird.

Eine solche Verbindung zwischen Walzen- und Schaufeltrockner ist auch nützlich bei Stoffen, die anfangs dünnflüssig-breiig sind, später aber schaufelbar werden, wie z. B. weinsaures Calcium. Würde man dieses unmittelbar in einen Schaufeltrockner bringen, dann würde der dünne Brei an der Heizfläche anbacken, das Rührwerk zerstört und die Wärmeübertragung und Trocknung verhindert. Führt man solchen Brei erst auf einen Zweiwalzentrockner, so wird er dort so weit vorgetrocknet, daß er darauf in dem nachfolgenden Schaufeltrockner *g* (Abb. 74) vollständig ausgetrocknet wird (s. auch Schlempetrockner, Bd. I, 738, Abb. 237).

Die Abb. 75 zeigt die schematische Anlage einer Kartoffelflockenfabrik (s. auch Kartoffeltrocknung, Bd. VI, 435). Die Leistung eines derartigen Zweiwalzentrockners

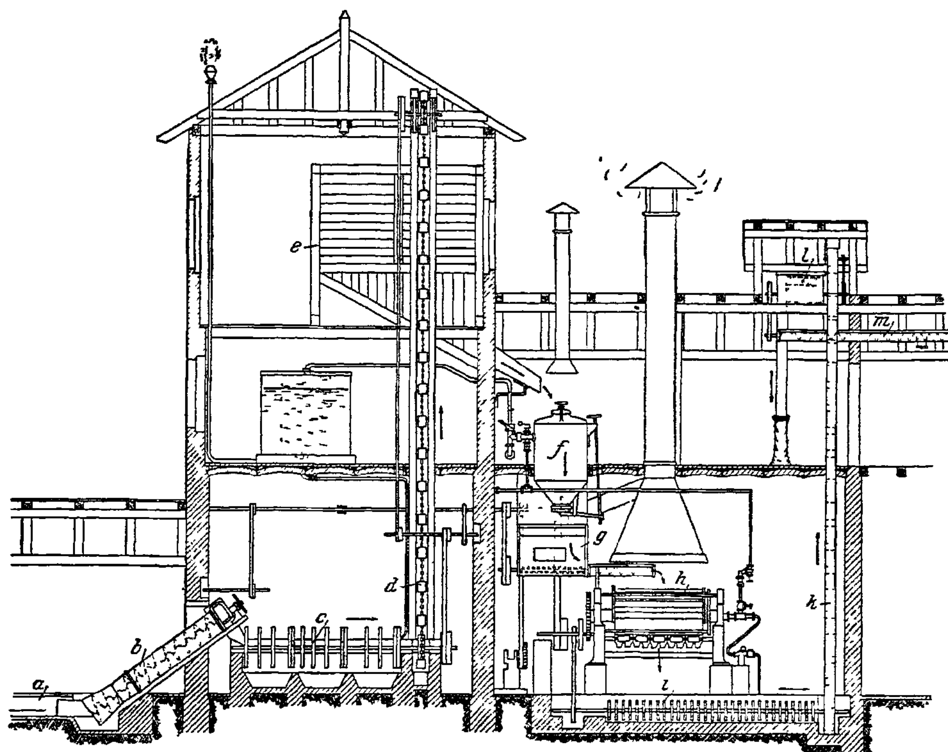


Abb. 75. Schema einer Kartoffelflockenfabrik von der IMPERIAL-FÖRSTERWERKE G. M. B. H., Magdeburg-N.

a Kartoffelschwemmrinne, *b* Hubschnecke, *c* Kartoffelwäsche, *d* Becherwerk, *e* Sammelkasten, *f* Dämpfkessel, *g* Breisammelbehälter, *h* Trockenwalzen, *i* Kühlwerk, *k* Becherwerk für Flocken, *l* Sieb, *m* Verteilungsschnecke zum Lager.

mit Walzen von 0,8 *m* Durchmesser und 2,4 *m* Länge beträgt in 24^h 26500 *kg* Rohkartoffeln, bei einem Brennstoffbedarf von 14 *kg* Kohle von 6500 *W. E.* für 100 *kg* Kartoffeln.

Mehrwalzentrockner finden in der Gewebeappretur, der Zeugdruckerei (Bd. III, 766, Abb. 240; 767, Abb. 241), bei der Mercerisierung von baumwollenen Geweben (Bd. II, 156, Abb. 50), der Papp- und Papierfabrikation (Bd. VIII, 271, Abb. 116) Verwendung, wo bis 30 Trockentrommeln reihenweise neben- oder übereinander gelegt sind und besondere Führungswalzen erhalten, die den Papierbogen so leiten, daß er möglichst vollkommen den Mantel der eigentlichen Trockentrommel umspannt. Die Umfangsgeschwindigkeit beträgt 1—1,5 *m*/Sek., und die Heizung erfolgt durch Dampf von 2—6 *Atm.* 1 m^2 der vom Papier belegten Heizfläche der Trockenwalzen besitzt eine Leistung von 100—120 *kg* besserem, bis 200 *kg* gewöhnlichem Papier (an fertiger Ware) in 12^h, wenn der Trockengehalt mit Dampf von

0,1—2,5 *Atm.* von 45% auf 88—100% gebracht wird; dabei beträgt die stündliche durchschnittliche Wasserverdampfung aller Walzen einer Papiermaschine 9—12,5 kg/m^2.

L. Staub. Mit der Trocknung ist fast immer eine mehr oder weniger starke Staubentwicklung verbunden, weil die vorher feuchten, feinen Teilchen nach der Trocknung leicht beweglich sind und vom Luftstrom mitgerissen werden. Die Abluft der Lufttrockner ist durch Filter, Staubkammern, elektrische Entstaubungsanlagen u. dgl. zu leiten, um den Staub abzufangen. Zweckmäßig setzt man die Lufttrockner etwas unter Unterdruck durch saugende Schornsteine oder Ventilatoren, so daß durch Undichtigkeiten wohl Luft ein-, aber nicht austreten kann. Würde Luftüberdruck herrschen (schon 1 *mm WS* genügt), dann würde die mit Staub beladene Luft nach außen treten, die Umgebung durch Staub belästigen und Verluste an Trockengut bewirken. Im Vakuumtrockner ist die Staubentwicklung infolge des Fehlens der Luft als Staubträger an und für sich geringer; dort, wo sie sich bemerkbar macht, werden die Brüdendämpfe meistens durch Auffangegefäße (Staubfänger) geleitet, die ein in Wasser eintauchendes Rohr besitzen und so die Gase durch Waschen vom Staub befreien (PASSBURG, *D. R. P.* 94176; *Chem. Apparatur* **1929**, 204; s. auch Entstaubungsanlagen, Bd. **IV**, 434).

M. Meßeinrichtungen. Um die Vorgänge beim Trocknen beobachten und regeln zu können, um Fehler zu vermeiden, um größte Wirtschaftlichkeit zu sichern, sind verschiedene Hilfsmittel anzuwenden, je nach der Art des Trockners und des Trockengutes.

Die Temperaturen der ein- und austretenden Luft, des Trockengutes und an verschiedenen Stellen im Trockner werden in bekannter Weise durch Thermometer gemessen. Hier sei besonders auf die Einflüsse hingewiesen, die das Meßergebnis trüben. Ein in dem Trockenraum beliebig aufgehängtes Thermometer zeigt selten die wirkliche Innentemperatur oder gar die des Trockengutes, weil es z. B. durch strahlende Wärme beeinflußt wird und dann viel höhere Temperatur angibt, als das noch feuchte Naßgut angenommen hat; die Ableitung der Wärme durch das metallische Rohr des Thermometers vermindert bei zu geringer Schaftlänge und ungeeigneter Anordnung die Temperaturanzeige (s. *Chem. Apparatur* **1929**, 9). Das Meßgerät muß genügend tief eintauchen und dem Strom entgegengerichtet sein; es ist so zu verwenden, daß einerseits die Wärmeübertragung von Gas an das Meßinstrument möglichst begünstigt und andererseits der Wärmeaustausch zwischen Meßgerät und Umgebung behindert wird (s. Temperaturmessungen, Bd. **IX**, 773). Für den Betrieb, um die Beobachtung durch die Arbeiter zu erleichtern, sind Zeigerthermometer nützlicher als Glasthermometer. Zur dauernden Kontrolle eignen sich solche, die auf einem Papierstreifen die Temperaturlinie verzeichnen. Häufig werden auch selbsttätige Regler angewendet. die, von einem Thermometer beeinflußt, die Menge des Heizmittels oder der Trockenluft regeln. Thermostaten mit elektrischer Heizung s. *Chem. Apparatur* **1930**, 150.

Die Feuchtigkeit der abgehenden Luft beeinflußt die Wirtschaftlichkeit der Lufttrockenanlage; sie muß deshalb ebenfalls ständig beobachtet werden. Dies geschieht für genaue wissenschaftliche Messungen durch das Psychrometer, welches aus 2 Thermometern besteht, dessen eines Quecksilbergefäß trocken ist, während das Gefäß des andern feucht erhalten wird. Bewegt sich die Luft des Trockners über beide Thermometer, so zeigt (bei sachgemäßer Anordnung) das trockene die wirkliche Temperatur der Trockenluft an, während das feuchte Thermometer durch den Wärmeverbrauch der eintretenden Wasserverdampfung sich abkühlt und je nach der Feuchtigkeit der Luft eine tiefere Temperatur anzeigt. Die abgelesenen Temperaturen entsprechen bestimmten Feuchtigkeitsgehalten, die nach bekannten Tabellen festgestellt werden können. Für die dauernde Benutzung im Betriebe sind diese Psychrometer in der Bedienung zu umständlich. Bei dem DAQUA-Luftfeuchtigkeitsmesser fällt die Berechnung nach Tabellen fort, weil die Ablesung durch drehbare Skalen erfolgt. Hygrometer, die die Feuchtigkeit durch Längenausdehnung eines Haarstranges anzeigen, sind für Temperaturen bis 200° brauchbar. Es hat aber keinen Zweck, Luft mit Temperaturen über 100° auf die Feuchtigkeit zu prüfen, weil sich bei diesen Temperaturen und atmosphärischer Spannung der Wasserdampf im überhitzten Zustande befindet, also in jedem Mengenverhältnis mit der Luft mischbar ist. Ohne Rücksicht auf die Feuchtigkeit wird man die Luftmenge so weit vermindern, als es die sonstigen Verhältnisse im Trockner gestatten. Anders liegen die Bedingungen bei Temperaturen unter 100°. Dort muß man hohe Sättigung der Luft, hohe relative Feuchtigkeit anstreben, um mit der geringstmöglichen Wärmemenge auszukommen; sie soll mindestens 60%, besser 70—85% gesättigt den Trockner verlassen. Im Rübenschnitzeltrockner wird häufig nur ein Feuchtigkeitsgehalt von 22—31% festgestellt, von dem außerdem schon ein Teil aus der feuchten Kohle stammt (FETTBACK, Z. d. V. d. Zucker-I· **1897**, 457).

Vorrichtungen, die es gestatten, dauernd im Betriebe die Feuchtigkeit des Trockengutes zu bestimmen, gibt es nicht. Einen genügenden Anhalt gibt die Beobachtung des Thermometers, dessen Meßstelle sich im Trockengut befindet, dessen Temperatur mit der Abnahme des Wassergehaltes langsam ansteigt. Unter gleichbleibenden, bestimmten Verhältnissen ist diese Temperatursteigerung

ein guter Vergleichsmaßstab für den jeweiligen Wassergehalt. Hygrometer, deren Meßstelle im Trockengut sich befindet, sind in ihren Anzeigen unzuverlässig. Bei unterbrochen arbeitenden Vakuumtrocknern mißt man die ausgetriebene Feuchtigkeit in Auffangegefäßen, die hinter dem Oberflächenkondensator eingeschaltet sind (PASSBURG, *D. R. P.* 94176).

Meistens ist es nötig, den Feuchtigkeitsgehalt des Naß- und Trockengutes in kleinen Laboratoriumstrockenschränken festzustellen. In diesen müssen, je nach der Art des Gutes, so hohe Temperaturen angewendet werden, daß ein vollständiges Austreiben der Feuchtigkeit erfolgt aber doch eine Zersetzung vermieden wird.

Die Zugverhältnisse in den Lufttrocknern, also die Bewegung der Luft, müssen ebenfalls ständig beobachtet werden, um bei ungleichmäßiger Trocknung die Gründe feststellen zu können. Die Messung der wirklichen Luftgeschwindigkeit (s. Bd. V, 4) durch Schalenkreuz-Anemometer ist in den Trockenanlagen umständlich; die Meßröhren verstopfen sich schnell durch Flugasche und Staub. Es ist aber gar nicht nötig, die wirkliche Luftgeschwindigkeit zu messen. Es genügt vollkommen, den Luftdruckunterschied, der die Luft durch den Trockner bewegt, zu kennen. Dazu genügen einfache, U-förmig gebogene Wassermanometer. Der Unterdruck in Vakuumtrocknern wird durch Zeiger-Vakuummeter oder Quecksilberbarometer gemessen.

Wärmeverluste nach außen erhöhen den Aufwand an Heizmittel und vermindern durch Temperaturerniedrigung die Leistung des Trockners. Sie können vermindert werden durch sorgfältige Umhüllung der warmen Außenteile durch Wärme schlecht leitende Stoffe, wie Hohlziegelmauerwerk, Kieselgur, Filz, Asbest, Holzbretter, Doppelwände, Füllstoffe, wie Torfmull, Kork u. dgl. Die Fußböden der Trockenkanäle sollen auch wärmedicht sein, am besten hergestellt aus einem Steinplattenbelag auf einer Korkschicht, die ihrerseits, zum Schutz gegen Feuchtigkeit von unten, auf einer Betonschicht ruhen sollte. Hierauf wird zu wenig Bedacht genommen; aufsteigende Feuchtigkeit, z. B. eine feuchte Kiesschicht, leitet viel Wärme ab (s. auch Isolierung, Bd. VI, 528).

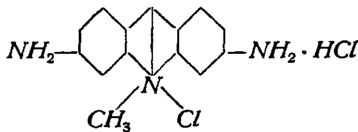
Literatur: ANDERS, Die Schnitzeltrocknung. Magdeburg 1895. – W. BEHREND, Die Kartoffeltrocknerei. Verein d. Spirit.-Fabr. Berlin 1908. – HUGO FISCHER, Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns. Leipzig 1920. – R. GOETHE, Obstverwertung unserer Tage. Wiesbaden. – E. HAUSBRAND, Das Trocknen mit Luft und Dampf. Berlin 1920. – M. HIRSCH, Die Trockentechnik, Grundlagen, Berechnung, Ausführung und Betrieb der Trockeneinrichtungen. Berlin 1931. – E. HÖHN, Dörren von Obst und Gemüse. Aarau (Schweiz), Emil Wirr. – J. F. HOFFMANN, Die Sicherung der Getreideernte, insbesondere durch die künstliche Trocknung. Berlin 1915. – H. JORDAN, Die drehbare Trockentrommel für ununterbrochenen Betrieb. Leipzig 1920. – J. KOCHS und A. KNAUTH, Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung, I. Teil, Trocknung, Einsäuerung, Marmeladenbereitung. Berlin 1919. – C. KNOCH, Das Trocknen kolloidaler Flüssigkeiten, insbesondere der Milch. Berlin 1927. – MÄRKER, Wesen und Verwertung der getrockneten Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken. Berlin 1891. – O. MARR, Die Trocknung der Nahrungsmittel und Abfälle. München 1917. Das Trocknen und die Trockner. Neubearbeitet von KARL RYSCHER. München 1924; Künstliche Trocknung und Trockner. Uhland, Leipzig 1917. – H. NEHBEL, Die Trocknung landwirtschaftlicher Produkte. Hannover 1920. – E. PAROW, Handbuch der Kartoffeltrocknerei. Berlin 1916. – K. RYSCHER, Die Lehre vom Trocknen in graphischer Darstellung. Berlin 1914. – W. SCHULE, Theorie der Heißlufttrockner. Berlin 1920. – M. WEISZ, Das Trocknen der Kohle. Halle 1930. – M. WINKEL, Trocknung von Vegetabilien. *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1917**, 255. *Berthold Block.*

Tropacocain s. Bd. III, 450.

Tropäolin (*Geigy*) ist gleich Orange IV (Bd. VIII, 201); G (*Sandoz*) gleich Orange S (Bd. VIII, 201). *Ristenpart.*

Tropon (TROPONWERKE DINKLAGE & Co., Köln-Mülheim) besteht aus animalischem und vegetabilischem Eiweiß (s. Bd. IV, 365), das verschiedenartige Zusätze enthält, daher Eisentropon, Arseneisentropon, Jodtropon, Bromtropon, Malztropon.

Trypaflavin (*I. G.*), 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid, wird hergestellt

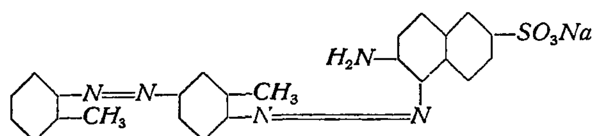


durch Alkylierung von Diacetyl-diaminoacridin und darauffolgende Verseifung (*D. R. P.* 243 085 sowie Bd. I, 170). Rotbraunes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe. Anwendung als Antisepticum bei Wunden und parasitären Hauterkrankungen. Tabletten zu 0,1 *g*. Intravenöse Injektion der 0,5%igen oder 2%igen Lösung bei septischen Erkrankungen. Neutral-Trypaflavin ist dunkelbraun und weniger leicht in Wasser löslich. Trypaflavetten zur Desinfektion der Mund- und Rachenhöhle. *Dohrn.*

Trypsin s. Bd. V, 164, und Pankreatin, Bd. VIII, 259.

Tuberkulin s. Vaccine.

Tuchechtfarbstoffe sind saure Wollfarbstoffe, die meist bereits in direkter, schwach saurer Färbung ziemlich licht-, wasch- und walkecht sind. Sie dienen zum Färben von loser Wolle, insbesondere Kunstwolle, Wollgarn, Wollstück und auch Seide. Im Handel sind: Tuchechtblau B, BR, GTB, R (*Ciba*); SGR (*Geigy*)



entsprechen Sulfoncyanin G (Bd. IX, 747); von der *Ciba* sind ferner Tuchechtbrillantrot 2 B, 4 B; -gelb GR, G, 5 G, R; -grün B, G; -orange G R; -rot B, 3 B, GR, GRG, GS, R, RS; -schwarz B = Säurewalkschwarz (*Geigy*) (Bd. IX, 119), 3 B, 4 BN, dieses mit Hydrosulfit ätzbar; Tuchrot B (*I. G.*) gleich Echtbordeaux (Bd. IV, 100); 3 G extra (*I. G.*), 1886 von DUISBERG erfunden, aus o-Aminoazotoluol und 2-Naphthylamin-7-sulfosäure, auch nachzuchromen und, weil bereits neutral ziehend, auch für Halbwolle wertvoll.

Tuchlichtblau BF, RF (*Ciba*) sind essigsauer färbende Wollfarbstoffe zur Herstellung licht- und schweißechter Marineblau auf besseren Wollstücken; auch für Halbwollfärberei geeignet, da sie auch neutral ziehen. *Ristenpart.*

Tulisan (Dr. L. OESTREICHER, Berlin) ist ein Inhalationsmittel, das Perubalsam mit 0,94% Alypinnitrat, 0,47% Eumydrin, 5% Adrenalin (1:1000) und 20% Glycerin enthält.

Tumenol (*I. G.*), Tumenol-ammonium. Produkt aus bituminösem Schiefer (s. auch Bd. VI, 220), $C_{41}H_{51} \cdot SO_3 \cdot NH_4$. Dunkelbraune Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, im Handel 2—20%ige Lösungen. Anwendung gegen juckende Ekzeme, Furunkel u. s. w.

Turiopin (Dr. R. und Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.) ist ein Extrakt aus Sprossen von Coniferen als Inhalationsmittel bei Katarrhen des Rachens und des Kehlkopfes. *Dohrn.*

Türkisblau BB, G (*I. G.*) ist ein 1894 von RUNKEL erfundener basischer Triphenylmethanfarbstoff. Tetramethyldiaminobenzhydrol oder die entsprechende Äthylverbindung wird mit p-Nitrotoluol kondensiert und das Reaktionsprodukt oxydiert. Türkisblau wird auf Kattun gedruckt, auf Seide sauer gefärbt und dient zur Herstellung von Lacken. *Ristenpart.*

$(CH_3)_2$— —C= =$N(CH_3)_2 \cdot Cl$ NO_2

Türkischrotöl s. Textilöle, Bd. IX, 800.

Tusche, schwarze (indianische Tinte, chinesische Tusche), seit rund 4500 Jahren in China hergestellt, besteht im Prinzip aus feinstverteiltem Ruß, der durch ein Bindemittel, wie Hausenblase, Leim, Gelatine oder Gummi arabicum, verpastet in Festform gebracht wird, um für den Gebrauch in Wasser angerieben zu werden oder der in einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. in einer Schellack-Borax-Lösung, verrührt wird und bleibt und so unmittelbar-gebrauchsfertige Tusche darstellt. Ausschlaggebend für die Güte der Tusche ist die Feinheit und Reinheit des verwendeten Rußes. Die beste chinesische Tusche enthielt Ruß aus dem Öl der Samen Dryandra cordata. Jedoch gibt in geeigneter Weise gewonnener und gereinigter Ruß, z. B. Gasruß, eine Tusche, die der echtchinesischen nicht nachsteht. Die meiste angeblich echtchinesische Tusche wird so in Europa angefertigt.

Nach SCHATZ und KLAUENFELD (*Farbe und Lack* 1925, 329) verfährt man in Tuschefabriken in der Weise, daß die feinsten Lampenschwarze, nach nochmaligem Ausglühen, mit einer freies Alkali enthaltenden Hausenblasenlösung (1:3 + KOH) abgerieben oder auf einem Walzenstuhl zu einem steifen Teig verwalzt werden, der dann zu Stängelchen gepreßt wird. Risse oder Sprünge, die beim Trocknen der Stangen auftreten, klebt man mit Tuschepaste nach. Zum Schluß bronziert man die „chinesischen" Schriftzeichen und wickelt gegebenenfalls noch in Gold- oder Silberpapier ein. Parfümiert wird in chinesischer Art mit Campher und Moschus.

Um Ruß für die Tuschefabrikation zu reinigen, rührt man die feinsten Anteile desselben in Porzellanschalen mit Salpetersäure zu einem dicken Teig an, verdünnt mit destilliertem oder Regenwasser bis zur Honigkonsistenz und erhitzt vorsichtig, bis sich Salpetersäuredämpfe zeigen. Auf solche Weise werden die dem Ruße stets anhaftenden Teerbestandteile unter *C*-Abscheidung zerstört. Die Zerstörung dieser Teeranteile ist darum erforderlich, weil sie sonst den Ruß schmierig und bräunlich machen würden. Den von dem Teerbegleiter so befreiten Ruß dekantiert man mehrfach mit Wasser ab und kocht ihn dann $^1/_2{}^h$ mit starker *NaOH*, worauf man den Ruß, feinst verteilt, für die Verwendung als Tuschebasis erhält. Der der chinesischen Tusche eigentümliche Campher- und Moschuszusatz dürfte zum Teil vielleicht zum Überdecken des dem ungereinigten Ruße anhaftenden Teergeruches dienen.

Gute Tusche soll nicht hygroskopisch-klebrig werden und muß auf der Bruchfläche glatt-glänzend und tiefschwarz sein. Die vor Feuchtigkeit geschützte Tusche wird mit den Jahren, anscheinend infolge einer Art von Reifungsprozeß, immer besser, weshalb sie nach der Herstellung noch einige Jahre lagern sollte.

Die flüssige Tusche, eine Art Wasserlack, stellt man z. B. durch Verrühren von 5 *Gew.-Tl.* feinsten Rußes auf 100 Tl. einer wachsfreien Lösung von Schellack in Borax her, worauf man das Ganze durch Zusatz von Desinfizienzien, wie Thymol, Formaldehyd u. dgl., steril macht und hält. Über flüssige Tuschen s. z. B. *Farben Ztg.* **1919**, 407; *Farbe und Lack* **1925**, 329 u. a. a. O.

Die Tusche dient bekanntlich zum Schreiben, Zeichnen, Malen und Lackieren, zuweilen auch als Hilfsmittel bei mikroskopischen Studien (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 3104), mit Talgzusatz auch zu lithographischen und algraphischen Zwecken (*Farben Ztg.* **31** [1926], 2776).

Literatur: K. ROBARZ, *Farben Ztg.* 18, 1776 [1913]. — S. LEHNER, Die Tintenfabrikation. 7. Aufl. Wien-Leipzig 1922. — MAURICE JAMELET, L'encre de Chine, son histoire et sa fabrication d'après des documents chinois. Paris 1882. *M. Speter.*

Tutocain (*I. G.*), p-Aminobenzoyl-dimethylaminomethylbutanol-chlorhydrat (Formel s. Bd. **I**, 615), hergestellt nach *D. R. P.* 457 272, indem man α-Dimethylamino-β-methyl-γ-oxybutan in benzolischer Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid unter Kühlung vermischt und die erhaltene Nitrobase reduziert. Weißes, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, *Schmelzp.* 213—215°. Lokalanästheticum. Tutocain-Suprarenin. *Dohrn.*

Typophorfarbstoffe (*I. G.*) sind Lackfarbstoffe zum Färben von Zapon- und Spritlacken. Im Handel ist Typophorviolett N Teig, wahrscheinlich ein Methylviolett. *Ristenpart.*

U

Überchlorsäure s. Bd. **III**, 372.

Ultra-Farbstoffe (*Sandoz*) sind Chromfarbstoffe für Baumwolldruck mit essigsaurem Chrom.

Ultra-blau IBS, IVS; -braun BD, R; -cachou SD; -cyanin 2 R, RB, WG; -cyanol B; -echtbraun RS; -flavin NS; -gelb OD; -grün D; -orange R; -rhodin B; -schwarz LGM; -violett LGP, MO, R, RP. *Ristenpart.*

Ultramarin. Unter natürlichem Ultramarin versteht man ein anorganisches Farbmaterial, das durch mechanische Bearbeitung aus dem Lasurstein (lapis lazuli, Lazurit), einem Halbedelstein, gewonnen wurde, der in Badakschan, im Tale des Kokcha, nördlich vom Hindukusch, ferner am Südende des Baikalsees, in den Cordilleren von Chile, in geringen Mengen auch in Italien vorkommt, meist in Form von Knollen und Bruchstücken in Kalkstein eingebettet.

Künstliches Ultramarin, auch Lasurblau, Azurblau, Permanentblau, Neublau, Orientalischblau genannt, ist ein durch Erhitzen von Kaolin mit Soda und Schwefel oder mit Natriumsulfat, Kohle und Schwefel, ev. unter Zusatz von Kieselgur erhaltenes Produkt, ein lasurblaues, kaum fühlbares Pulver von geringem *spez. Gew.*, unlöslich in Wasser, beständig gegen Alkalien. Es wird von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure oder *konz.* Lösungen saurer Salze, z. B. Alaun, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht angegriffen und unter völliger Entfärbung schließlich zersetzt. Unter „säureechtem Ultramarin" versteht man ein Produkt, dessen Widerstandsfähigkeit gegen Alaunlösung durch einen Überschuß an Kieselsäure erhöht worden ist. In Wasser verteilt, verhält es sich nur zum Teil wie eine Suspension, zum Teil aber wie ein Kolloid. Die gröberen Teile setzen sich schnell ab; feinere bleiben tagelang schwebend, und ein Rest gibt eine richtige kolloidale Lösung. Durch Zusatz einer geringen Menge von Salzen, namentlich Calciumchlorid, aber auch Natriumchlorid, -sulfat oder -carbonat u. s. w., ferner von Alkalien wie Natriumhydroxyd oder von Ammoniak, weiter von Alkohol oder Äther kann sofortige Sedimentierung erzielt werden (P. EBELL, *B.* **16**, 2429 [1883]; R. ROHLAND, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, I, 1302). Ultramarin hat hydraulische Eigenschaften (P. ROHLAND, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 609 [1904]). Es kann durch Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 300° unter Abspaltung von Natriumsulfid entfärbt und durch Behandlung mit Quecksilberoxyd völlig entschwefelt werden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Kunstprodukt mit dem natürlichen Farbkörper identisch ist. Abarten des künstlichen Ultramarins sind grünes, violettes und rotes Ultramarin, die eine gewisse technische Bedeutung haben.

Über die Formel, die Konstitution und die Ursache der Färbung des Ultramarins ist trotz unendlich vieler Untersuchungen bisher keine Klarheit geschaffen worden. Doch mag die Formel $Na_4Al_3Si_3S_2O_{12}$ ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung des blauen Ultramarins geben. Ein Vorprodukt des blauen Körpers ist das grüne Ultramarin, $Na_5Al_3Si_3S_2O_{12}$, das durch Oxydation mit Luft bei hoher Temperatur den blauen Farbstoff liefert. Hält man bei der Darstellung den Luftzutritt völlig fern, so bildet sich weißes Ultramarin, $Na_7Al_3Si_3S_2O_{12}$, das Vorprodukt der grünen Farbe. Das technische Ultramarinblau ist zweifellos eine

ungefärbte Grundmasse, in der das färbende Material durch Adsorption, in fester Lösung oder vielleicht auch chemisch gebunden verankert ist. Man geht wohl nicht fehl, wenn man es als eine Art Substratfarbstoff auffaßt. Daß ferner ausschließlich auf den Schwefel die Färbung zurückzuführen ist, wird von keiner Seite mehr bestritten. Wahrscheinlich ist er in einer kolloidalen Form der Träger der Färbung (J. HOFFMANN, *Chem.-Ztg.* **34**, 821 [1910]).

Andere, weniger plausible Erklärungen neuerer Zeit geben K. H. HOFMANN und W. METZENER (*B.* **38**, 2482 [1905]), die das sog. Schwefelsesquioxyd mit dem färbenden Prinzip des Ultramarins in Beziehung setzen, und H. ERDMANN (*A.* **362**, 133 [1908]), der Thioozonate als Ursache der Färbung anspricht (s. ferner P. ROHLAND, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 609 [1904]; *Chem.-Ztg.* **28**, 569 [1904]; J. HOFFMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1089 [1906]). Die älteren Anschauungen werden in dem Buch von R. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902, ausführlich behandelt, s. ferner L. BOCK, Die Konstitution der Ultramine. Braunschweig 1924. Über neuere Ansichten, besonders auch auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, vgl. J. HOFFMANN, Das Ultramarinproblem im Lichte neuerer Forschung. *Chem.-Ztg.* **53**, 953, 974 [1929], sowie E. GRUNER, Zur Kenntnis der Ultramarine. *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 446 [1928], s. auch K. LESCHEWSKI und H. MÖLLER, *B.* **65**, 250 [1932].

Das Natrium kann im Ultramarin durch Kalium, Lithium und Silber, der Schwefel durch Selen und Tellur vertreten werden. Diese Produkte haben nur wissenschaftliches Interesse.

Geschichtliches. 1824 setzte die SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT in Paris einen Preis von 6000 Fr. für die künstliche Darstellung eines Ultramarins aus, das dem aus Lazurit gewonnenen völlig ähnlich sei und mit einem Preise von 300 Fr. pro *kg* geliefert werden könnte (*Dinglers Polytechn. Journ.* **16**, 95 [1825]). Den Preis erhielt 1828 J. B. GUIMET in Toulouse. Er hat sein Verfahren, Erhitzen von Ton mit Soda und Schwefel, zweifellos schon 1826 in Händen gehabt, es aber geheimgehalten. Es wurde erst 1833 von ROBIQUET (ebenda **50**, 298) und 1856 von GENTELE (ebenda **14**, 2351) publiziert. 1828 veröffentlichte C. G. GMELIN, Tübingen, ein Verfahren zur Darstellung von Ultramarin, das zwar umständlich, aber vollkommen brauchbar war (s. *Poggendorf Ann.* **14**, 363; SCHWEIGGERS Journ. **54**, 366). Er trocknete Kieselerde und Tonerde mit Natronlauge ein und erhitzte diese sog. Ultramarinbasis mit Soda und Schwefel auf Rotglut. Die nur schwach gefärbte Masse wurde dann nochmals unter Luftzutritt erhitzt, um die Farbe zu entwickeln. Unabhängig von den genannten Erfindern hat 1828 F. A. KÖTTIG in der Meißner Porzellanmanufaktur ein Ultramarinverfahren unter Verwendung von Soda, Schwefel und Kohle ausgearbeitet (J. HEINTZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **43**, 98 [1891]). Meißen ist also die erste deutsche Stadt, in der Ultramarin fabriziert wurde. 1834 gründeten C. LEVERKUS in Wermelskirchen und 1838 LEYKAUF und HEYNE in Nürnberg neue Fabriken, ohne aber das von GMELIN veröffentlichte Verfahren aufzunehmen. LEVERKUS arbeitete gleich KÖTTIG und GUIMET mit Soda und Schwefel, während LEYKAUF (zuzeiten auch LEVERKUS) als Natriumkomponente Natriumsulfat benutzten. Dieses Sulfat-Schwefel-Verfahren wurde 1844 von C. P. PRÜCKNER (*Journ. prakt. Chem.* **33**, 257) und HABICH (*Dinglers Polytechn. Journ.* **139**, 28) sowie von GENTELE beschrieben. STASS (Bull. Soc. ind. Mulhouse **35**, 111) und GENTELE behandelten auch das „gemischte" Sulfat-Soda-Verfahren. 1872 gab es in Deutschland etwa 32 Fabriken, deren Zahl sich – infolge Zusammenlegung vieler Betriebe – bis 1902 auf 10 verminderte.

Über die Produzenten in England und Nordamerika, über die Gestehungskosten u. s. w. geben Verhandlungen vor der Amerikanischen Zolltarifkommission Aufschluß, über die in *Chem. Ind.* **1930**, 1224, Chem. Trade Journ. **1930**, 569, berichtet wird.

Von Ultramarinblau werden im Handel 3 Hauptarten unterschieden:

1. Glaubersalz- oder Sulfatultramarin, dessen Färbung ins Grünliche geht und von allen Ultramarinarten am hellsten ist. Deckkraft gering, von Alaunlösung leicht angreifbar.

2. Sodaultramarin mit wenig Schwefel, reinblaue Färbung. Viel dunkler, deckkräftiger und gegen Alaun widerstandsfähiger als das vorhergehende.

3. Sodaultramarin mit viel Schwefel. Die dunkelsten und deckkräftigsten Sorten, mit einem deutlichen Stich ins Rötliche. Durch hohen Kieselsäuregehalt am widerstandsfähigsten gegen Alaun und daher besonders zum Bläuen in der Papierfabrikation geeignet.

Darstellung. Die Fabrikation des Ultramarinblaus umfaßt: 1. die Vorbereitung der Rohstoffe; 2. die Herstellung der Brennmischungen; 3. den Brennprozeß; 4. die Fertigstellung des Blaus. Früher hat man nur ganz kieselreiche Sorten in einem Arbeitsgang fertig brennen können. Weitaus die meisten Sorten mußten einem 2fachen Brennen unterworfen werden. Im ersten, dem Rohbrennen, erhielt man das Ultramaringrün, im zweiten, dem Feinbrennen, das mit erneutem Zusatz von Schwefel erfolgte, das eigentliche Blau. Ultramaringrün war früher ein nicht unwichtiger Handelsartikel. Jetzt hat es keine erhebliche Bedeutung

mehr, weil es durch schönere und auch billigere Grüne verdrängt worden ist. So kommt es, daß fast alle modernen Fabriken das Blau in einem Brande herstellen. Es wird daher im folgenden die getrennte Herstellung des Grüns nicht berücksichtigt.

1. Ausgangsmaterialien sind Kaolin, Soda, Glaubersalz, Schwefel, Kohle oder andere Reduktionsmittel und Kieselsäure.

Kaolin. Außer englischem China Clay werden auch deutsche (Amberger Erde), böhmische (Pilsener Ton) und französische Kaoline verwendet. Sie müssen geschlämmt und äußerst fein gepulvert sein, ihr Eisengehalt sei gering. Das Verhältnis von $Al_2O_3:SiO_2$ ist bei China Clay 44,5:53,6, bei Amberger Erde 37,6:60,5, bei böhmischem Kaolin 43:55. Böhmische und bayrische Kaoline werden meist in gebranntem Zustande mit bis $1/2\%$ Wasser geliefert, englische Kaoline immer grubenfeucht mit etwa 21% Wasser. Letztere werden deshalb, zweckmäßig in den Ultramarinöfen selbst, calciniert. Gebrannte böhmische und bayrische Kaoline mischt man meist mit so viel wasserhaltigem Kaolin, daß die Mischung etwa 5% Wasser enthält. Das Calcinieren der Tone ist für den Brennprozeß sehr vorteilhaft, weil es die vorhandene Kieselsäure spezifisch leichter und reaktionsfähiger macht. Das Schlämmen ist unbedingt erforderlich, wenn der Kaolin Quarz enthält.

Kieselsäure. Sie kommt für kieselreiche Ultramarinsorten als Zusatz zur Verwendung, u. zw. meist als Kieselgur, seltener als Quarz. Erstere ist wegen ihrer hohen Feinheit und großen Reaktionsfähigkeit ein sehr geeignetes Material. Das Handelsprodukt enthält 8–10% Wasser, das durch Calcinieren entfernt werden muß, das Trockengut 93–94% SiO_2 und 4–5% Al_2O_3. Die Zusammensetzung muß natürlich bei Herstellung der Brennmischung in Berechnung gezogen werden. Die Kieselgur soll möglichst eisenfrei sein. Der Quarz, nur in Tiegelöfen verwendbar, wird meis geglüht, mit Wasser abgeschreckt und nach dem Trocknen so fein gemahlen, daß er ohne nennenswerten Rückstand durch ein Seidensieb Nr. 200 hindurchgeht. Er hat über $99\frac{1}{2}\%$ SiO_2-Gehalt. An Stelle von Gur und Quarz können auch andere kieselsäurereiche Materialien Verwendung finden.

Soda. Früher wurde ausschließlich LEBLANC-Soda gebraucht, deren Ätznatrongehalt für den Prozeß zweifellos günstig war. Jetzt zieht man meist SOLVAY-Soda vor, der man einen Zuschlag von Ätznatron gibt. Ein geringer Kochsalzgehalt schadet nichts. Soda wird den Ultramarinfabriken als leichte, einfach calcinierte, und schwere, doppeltcalcinierte Ware geliefert. Je nach der erforderlichen Dichtigkeit der Mischung und der Verwendung für Muffel- oder Tiegelbrand braucht man die eine oder die andere Sorte.

Schwefel, Block- oder Stangenschwefel, soll arsenfrei sein und bei der Verflüchtigung nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassen, andernfalls die Farbe des Blaus schmutzig ausfällt. Schwefel mit mehr als 2% Rückstand ist unbedingt zu verwerfen.

Natriumsulfat muß gut calciniert und frei von Bisulfat sowie von Eisen sein. Es soll Kochsalz nur in Spuren enthalten.

Kohle wird am besten aus weichem, astfreiem Fichtenholz hergestellt. Sie wird oft durch andere Reduktionsmittel, so Kolophonium, von dem dunkelste Sorten genügen, oder Steinkohlenteerpech ersetzt.

Nach folgenden *D. R. P.* sollen die vorstehend genannten Rohstoffe ganz oder teilweise durch andere ersetzt werden: *D. R. P.* 156335. Ersatz von Kohle und SiO_2 durch kieselsäurereiche Pflanzenkohle (Reiskohle). *D. R. P.* 293310, Verwendung von teerhaltigem Schwefel aus der Gasreinigungsmasse. *D. R. P.* 297781, Gemisch aus Kaolin, Schwefelnatrium und Öl. *D. R. P.* 297782, Zusatz geringer Mengen von Phosphorsäure, Borsäure oder deren Salzen. *D. R. P.* 357021, Ersatz von Na_2CO_3 und Na_2SO_3 durch Na_2SO_3 bzw. $NaHSO_3$. *D. R. P.* 488673, Ersatz von Kaolin und Quarz durch Bims oder Traß. *D. R. P.* 488251, Ersatz von Kohle (Pech) und SiO_2 durch Ölschiefer.

Interessant vom Gesichtspunkte der Konstitution ist das Verfahren des *D. R. P.* 221344, wonach es gelingt, Zeolithe durch einfaches Kochen mit Sulfiden oder Polysulfiden in ultramarinartige Körper überzuführen.

2. Die Herstellung der Brennmischungen. Man unterscheidet kieselarme Mischungen, die entweder schwefelarm oder schwefelreich sein können, und kiesel- und schwefelreiche Mischungen. Kieselarme Ultramarine sind widerstandsfähiger gegen Alkalien, kieselreiche alaunbeständiger. Das Blau der ersteren ist reiner und lebhafter, das der letzteren rotstichig, namentlich wenn Kieselgur beim Brande verwendet wurde, während Quarz auch in sehr kieselreichen Mischungen reine Blautöne liefern kann. Für kieselarme Mischungen sind Muffelöfen besonders geeignet, während für sehr kieselreiche nur der Tiegelofen in Betracht kommt. Für die gebräuchlichen Ultramarinmarken wählt man das Verhältnis von Tonerde zu Kieselsäure nach den Formeln $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ und $Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$; auch geht man öfter mit dem Kieselsäuregehalt etwas höher, als letzterer Formel entspricht.

Für die oben angeführten drei Handelssorten werden nebenstehende Mischungen als die besten angegeben:

Ultramarinblau	hell	mittel	dunkel
Kaolin	100	100	100
Soda	9	100	103
Glaubersalz . . .	120	–	–
Kohle	25	12	4
Kieselgur	–	–	16
Schwefel	16	60	117

Die nach diesen Verhältnissen gewonnenen Sorten können als Typen angesehen werden, aus denen sich die übrigen durch Mischen erzielen lassen.

Das Mischen der Bestandteile muß auf das innigste erfolgen. Je feiner die Mahlung, umso farbkräftiger fällt das Blau aus. Soda und Kieselgur werden schon in entsprechender Feinheit geliefert; Quarz, Kaolin, Schwefel und Kohle werden zunächst, jedes für sich, in besonderen Mühlen gepulvert. Die Mischungen werden in Steintrockenmühlen mit horizontal laufenden Mahlgängen oder besser in modernen Mahltrommeln, die einfacher zu bedienen sind, vorgenommen. Der Schwefel wird meist nach Mahlung der übrigen Mischung zugefügt und das Ganze nochmals durch die Mühle geschickt.

3. Der Brennprozeß. Die zum Brande erforderlichen Tiegel, in denen man alle Ultramarine brennen kann, Grün immer brennt, manche schwefelarmen Hellblausorten am besten, müssen in ihrer Masse richtig zusammengesetzt sein, um ein gutes Produkt liefern zu können. Sie müssen eine gewisse Porosität haben, weil der Blaubrand eine gewisse Menge Luft erfordert. Nach unten konisch verlaufende Tiegel sind den zylindrischen vorzuziehen, da die Zwischenräume, die auch bei engem Zusammenstellen bleiben, eine bessere Umspülung durch die Heizgase gestatten. Die besten Materialien sind gute feuerfeste Tone und Schamotte. Ein guter Tiegel kann etwa 7mal für den Ultramarinbrand dienen, darnach aber noch einige Male zum Glühen von Kaolin u. s. w. benutzt werden. Meist sind die Tiegel 35 bis 38 *cm* hoch, 18 *cm* im Durchmesser und 1,5 *cm* stark. Sie werden aus gleichen Teilen der beiden Materialien unter Wasserzusatz geformt. Hierzu dienen Spezialtiegelpressen, wie sie z. B. JOHANN SCHRÖDER, MASCHINENFABRIK, Schwepnitz in Sachsen, liefert. Das Trocknen geschieht in Schuppen an der Luft, im Winter in geheizten Räumen, u. zw. sehr vorsichtig, da sonst die Tiegel leicht rissig werden. Zum Ausglühen dienen die Ultramarinöfen.

Diese Öfen sind entweder Tiegel- oder Muffelöfen. Die Tiegelöfen können für Grün und alle Blausorten gebraucht werden, die Muffelöfen nur für kieselärmeres Blau. Die Muffelöfen brauchen 3–4 Wochen zum Abkühlen, die Tiegelöfen nur 10–14 Tage. Das Verfahren beim Muffelofen ist wesentlich einfacher, und der – beträchtliche – Tiegelverbrauch fällt weg. Da man im Tiegelofen die Tiegel bis zum Ofengewölbe aufschichten kann, so läßt sich in ihm auf gleicher Feuerfläche eine größere Ultramarinmenge brennen als im Muffelofen. So hat jedes der beiden Systeme Vor- und Nachteile, die einander so ziemlich die Waage halten.

Tiegelöfen können 3–400 bis 12–1500 Tiegel fassen. Wenn sie über 1000 Tiegel aufnehmen können, genügt eine Feuerung nicht mehr zur gleichmäßigen Wärmeverteilung. Man legt dann

3 Feuerrostreihen mit Heizöffnungen auf der Vorder- und Hinterseite des Ofens an. Das äußere Mauerwerk der Öfen besteht aus gewöhnlichen Ziegelsteinen; die innere Ofenwand, Feuerung, Seitenwände, Boden und Gewölbe, Abzüge und Füchse sind mit feuerfesten Steinen ausgekleidet. Man baut meist 8–10 Öfen in einer Reihe; dann können die Trennungswände der einzelnen Öfen entsprechend dünner gehalten werden und werden am besten ganz aus feuerfestem Material ausgeführt. Große Öfen mit 1000 und mehr Tiegeln Inhalt werden auch einzeln stehend gebaut, dann aber mit entsprechend dickeren Wandungen. Für Grün wählt man zweckmäßig kleinere Öfen, weil diese schneller auf die Höchsttemperatur gebracht werden können. Bewährt haben sich die von J. WUNDER angegebenen Brennöfen, besonders für kieselreiche Mischungen. Ihr Innenraum hat etwa die Form eines Würfels. Die Maße sind 2,3 × 2,05 × 2,3 *m* = 10,84 *m*³. Diese Dimensionen sollen nicht überschritten werden. Die Feuerungen liegen auf der Vorder- und Hinterseite. Jede Rostfläche hat 45 *cm* Breite und 42 *cm* Länge, hinter dem Rost noch 18 × 45 *cm* Schlackenraum. Die Eintrittsöffnungen der Feuergase in den Ofenraum liegen einander diagonal gegenüber, ebenso die Abzüge. Moderne Tiegelöfen, besonders zur Erzeugung schwefelärmerer Blaus passend, sind mit Halbgasfeuerung (Abb. 76) eingerichtet. Bei ihnen erübrigt sich ein Deckeln und Verschmieren, so daß nicht nur Zeit gespart, sondern auch jede Verunreinigung der Farbe vermieden wird. Sie werden von M. v. REIBOLD, Koburg, gebaut.

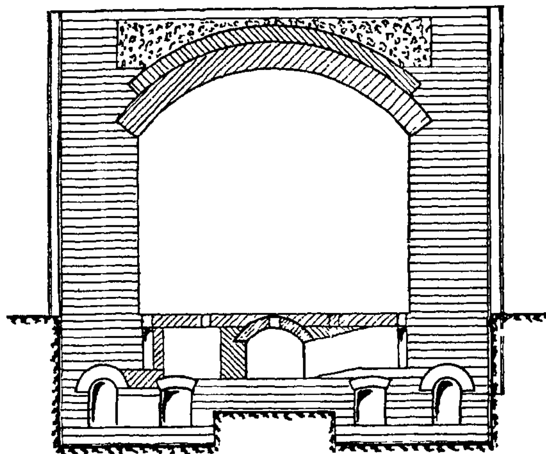


Abb. 76. Tiegelofen mit Halbgasfeuerung von M. v. REIBOLD, Koburg.

M u f f e l ö f e n (s. auch Bd. VIII, 159) werden gleichfalls in Reihen von wenigstens 6–12 nebeneinander gebaut, um die Wärme möglichst ausnutzen zu können. Man brennt bis zu 12 Öfen und mehr auf einmal. Die Muffel ist vollständig aus feuerfestem Material ausgeführt. Sie hat etwa 1 *m* Länge und 0,5 *m* Höhe. Bei vielen Öfen wird sie allseitig vom Feuer umspült; doch genügt es auch, das Feuer auf der unteren Seite der Muffel über das hintere Ende hinweg die Oberfläche überstreichen zu lassen und es dann wieder durch einen von vorn nach hinten laufenden Feuerkanal zurück in den Abzug zu führen, so daß eine Erhitzung der Muffelseiten wegfällt. Ein Ofenkomplex von etwa 5 *m* Länge kann 1500 *kg* Mischung aufnehmen. Über den Öfen baut man Kammern, die ihre ganze Länge durchziehen und zum Trocknen von Kaolin, Kieselgur u. s. w. dienen, ev. auch zum Feinbrennen nicht genügend ausgebrannter Ultramarine dienen können.

In diesen Muffelöfen gehen Schwefel und Schwefeldioxyd, die reichlich mit den abziehenden Gasen entweichen, verloren.

In modernen Anlagen verwendet man deshalb jetzt M u f f e l ö f e n, welche eine g e s o n d e r t e A b f ü h r u n g d e r H e i z - u n d R ö s t g a s e ermöglichen (M. v. REIBOLD, *Chem.-Ztg.* 35, 1023 [1911]). Sie haben je nach dem Umfang des Werkes Druck- oder Halbgasfeuerung, im ersten Falle aus praktischen wie technischen Gründen, wenn irgend möglich, von einer Zentralstelle aus. Beide Befeuerungsarten gestatten eine leichte und sichere Regulierung der Temperatur und der Luftzufuhr. Die Öfen sind mit einem sehr einfachen, aus Normalsteinen und Platten zusammengesetzten Lufterhitzungsapparat ausgerüstet zum Vorwärmen der Sekundärluft. Die unteren Feuerzüge sind voneinander unabhängig zu regulieren, so daß man einzelne Teile des Muffelbodens mehr oder weniger stark erhitzen kann, was wichtig ist, weil das Brenngut, das an den Seitenwänden lagert, langsamer als die Mittelpartien zum Glühen kommt. Vermöge einer besonderen Gewölbekonstruktion werden die Feuergase

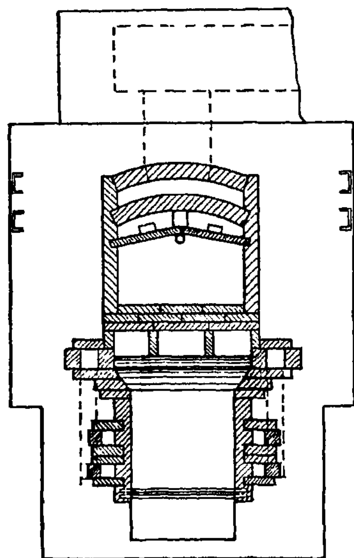


Abb. 77. Muffelofen mit Halbgasfeuerung und Wiedergewinnung des Schwefels von M. v. REIBOLD, Koburg.

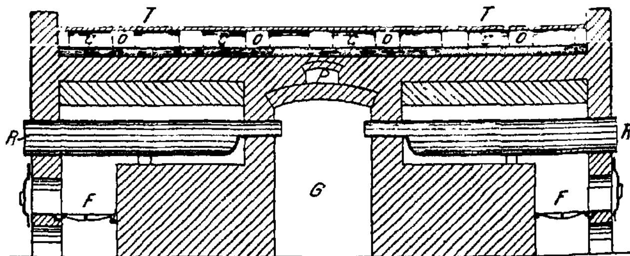


Abb. 78. Röstofen von FÜRSTENAU. *R* Röhren; *F* Feuerung; *G* Gang; *P* Kanal für die Schwefelgase; *O* Kanäle (Querschnitt, *C* Längsschnitt) für die Trockenfläche *T*.

zum Schornstein geleitet, während die Röstgase gesondert einer Kondensations- bzw. Absorptionsanlage zugeführt werden, um das Schwefeldioxyd nutzbar zu machen und so gleichzeitig die Belästigung der Umgebung zu verhindern. Abb. 77 zeigt einen derartigen Muffelofen mit Halbgasfeuerung, der besonders zur Erzeugung schwefel- und kieselreicher Ultramarine geeignet ist.

In dem Röstofen von FÜRSTENAU (Abb. 78), der zum Feinbrennen von Ultramaringrün dient, sind je 3 starke gußeiserne Röhren von etwa 40 *cm* lichtem Durchmesser und 2 *m* Länge so eingemauert, daß sie allseitig von der Flamme umspült werden können. Sowohl an der Arbeitsseite (Vorderseite), wo sich die Feuerung befindet, wie an der Rückseite des Ofens ragen sie 4–5 *cm* aus dem Mauerwerk hervor. Mehrere solcher Öfen sind aneinandergebaut, und eine zweite Reihe von Öfen wird der ersten mit den Rückwänden in einer Entfernung von 40–50 *cm* gegenübergestellt. Der Gang zwischen beiden Ofenreihen, in dem somit sämtliche Röhren münden, ist überdeckt, an beiden Seiten durch Türen abgeschlossen und mit dem Schornstein durch einen Kanal verbunden, so daß die Gase des Röstprozesses abziehen können und an der Arbeitsseite keine Belästigung der Arbeiter stattfindet. Die Zylinder können durch Kappen aus Eisenblech ganz oder ³/₄ geschlossen werden („Vorstecker", „³/₄-Vorstecker").

Der Brennprozeß gestaltet sich in jedem der Ofensysteme etwas verschieden. Seine Dauer muß durch Vorversuche festgestellt werden. Sie hängt von den Bestandteilen der Mischung und ihrem Mischungsverhältnis, von den Dimensionen des Ofens, vom Zuge, vom Brennmaterial u. s. w. ab. Im allgemeinen richtet sich die Dauer der Reaktion nach der Bildung des Schwefelnatriums, und es muß umso längere Zeit geglüht werden, je weniger Schwefelnatrium die Mischungen nach dem Glühen enthalten. Dies muß durch Vorversuche festgestellt werden.

In den Tiegelöfen werden die mit der etwas fest eingedrückten Mischung beschickten Tiegel neben- und übereinander aufgebaut, nachdem man sie mit Deckeln versehen und diese mit sehr sandreichem Lehm verschmiert hat, u. zw. werden die Tiegel verkehrt, mit dem Deckel nach unten, gesetzt. Die Einfuhröffnung wird mit feuerfesten Ziegelsteinen, deren Fugen mit feuerfestem Mörtel verschmiert werden, geschlossen. Nur einige Steine läßt man lose, um sie nach Bedarf herausnehmen und die Vorgänge im Ofen beobachten zu können. Wie schon oben ausgeführt wurde, bildet sich zunächst grünes Ultramarin, das dann weiterhin durch einen Oxydationsprozeß in die blaue Farbe übergeht. Demgemäß muß man bei Beginn des Brandes den Zug möglichst schwach halten, um eine vorzeitige Oxydation und damit das Mißlingen des Brandes zu vermeiden. Zunächst entsteht durch Einwirkung von Kohle auf Natriumsulfat bzw. von Kohle und Schwefel auf Natriumcarbonat Natriumsulfid, bei Überschuß von Schwefel Natriumpolysulfid, wobei sich reichliche Mengen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwickeln. Sobald die Mischung gleichmäßig durchhitzt ist, die Gase entwichen sind und eine Temperatur von etwa 500° erreicht ist, beginnt die Einwirkung der Sulfide auf die Kieselsäure und Tonerde, und es findet die Ultramarinreaktion statt. Jetzt steigt die Temperatur von selbst weiter, so daß man die Feuerung soweit als möglich abstellt. Die schwarze Farbe der Mischung nimmt allmählich einen grünlichen Ton an. Bei 700–730° beginnt die Blaufärbung (im Muffelofen etwas höher), und die Reaktion nähert sich ihrem Höhepunkt. Man erhält diese Temperatur $3-4^h$ lang und läßt sie dann, im Laufe von etwa 10^h, auf 525–500° sinken. Währenddessen vollendet sich bei allmählich gesteigerter Luftzufuhr der Oxydationsprozeß. Dann wird der Ofen, so gut es irgend geht, vor Luftzutritt geschützt. Für den Oxydationsverlauf ist nicht nur die Zugführung, sondern auch die Porosität der Tiegel (bzw. der Muffel) von größter Wichtigkeit. Zugmesser und pyrometrische Temperaturbestimmungen können dem Ungeübten die Brandführung sehr erleichtern. Der Geübte kann aber auch durch bloßen Augenschein den Prozeß richtig beurteilen. Er hat ausreichende Anhaltspunkte am Aussehen des Feuers, dem Wegbrennen des Rußes an den Tiegeln bei Beginn der Ultramarinreaktion, am Abbrennen des Schwefels, am Glühen der Tiegel u. s. w. Das Abkühlen der Tiegelöfen dauert je nach Größe 10–14 Tage.

Zur Füllung des Muffelofens wird die Mischung mit Schaufeln eingeworfen und mit hölzernen Drückern leicht festgepreßt. Dann wird die Vorderseite der Muffel bzw. die Einfuhröffnung mit größeren feuerfesten Steinen verschlossen; die

Fugen werden mit feuerfestem Ton verschmiert. Kleine Löcher, die zum Probeziehen dienen, werden mit feuerfesten Zapfen verschlossen. Der Muffelofen braucht etwa 3mal so viel Zeit zum Fertigbrennen als der Tiegelofen. Auch der Eintritt der Reaktion beginnt erheblich später. Man muß durch häufige Probenahme den Fortgang des Brandes überwachen. Das Abkühlen erfordert 3—4 Wochen Zeit.

In folgenden *D. R. P.* werden abweichende Ofenvorrichtungen und Arbeitsweisen beschrieben: *D. R. P.* 58779, 149203, 206466, 215708, 219934, 228496, 235437.

Im FÜRSTENAUschen Röhrenofen müssen die Zylinder bereits stark erhitzt sein, bevor sie mit dem Grün — etwa 24 *kg* pro Rohr — beschickt werden. Die Kappen der in den Gang einmündenden Zylinderenden müssen durch $^3/_4$-Vorstecker ersetzt sein. Das Röstgut wird nach Zusatz von 5% Schwefel mit halbrunden Schaufeln eingetragen; dann werden die Zylinder auf der Arbeitsseite geschlossen. Die Reaktion beginnt bald nach dem Eintragen unter Schwefeldioxydentwicklung, indem die Färbung intensiver wird. Alle halbe Stunde wird das Gut mit Krücken durchgearbeitet. Wenn der überschüssige Schwefel verbrannt ist, läßt man die Hitze noch 1^h lang einwirken, mäßigt dann das Feuer und stellt es nach $2^1/_2$—3^h ganz ab. Auch während dieser Zeit muß das Umkrücken noch halbstündlich erfolgen.

Manchmal wird der Schwefel nicht dem Grün zugemischt, sondern allmählich in Portionen von $^3/_4$ *kg* während des Röstens beigegeben und in der Masse verteilt, wobei ein neuer Zusatz erst erfolgt, wenn der vorhergehende verbrannt ist. Sobald die Farbe so weit abgekühlt ist, daß ein in sie gesteckter Fichtenspan nicht mehr verkohlt, stellt man in jedes Rohr ein Schüsselchen mit 2 *l* Wasser und verschließt die Röhren auf der Hinterseite mit den Vorsteckern, die man mit Lehm sorgfältig abdichtet. Dann läßt man den Ofen bis zum nächsten Morgen auskühlen.

4. Fertigstellung des Blaus. Die Blaubrände geben meist ein einheitliches Blau. Die Rohbrände enthalten etwa 20—25% lösliche Salze, zumeist Natriumsulfat.

Durch Auslaugen entfernt man dieses Salz, um es ev. einer neuen Operation zuzuführen. Man bedient sich zu diesem Zweck einfacher Filterkästen aus Tannenbrettern, $1^1/_2$—2 *m* lang, 1—$1^1/_2$ *m* breit, deren fester Boden entweder eben ist oder von den Längsseiten aus nach der Mitte zu konisch verläuft. 15—20 *cm* über ihm befindet sich ein blinder, vielfach durchlöcherter Boden, der mit Baumwollgewebe überspannt ist. Größere Fabriken benötigen 70—80 solcher Filterkästen. Das Blau wird mit wenig 80—85° warmem Wasser angerührt, durch ein Sieb auf die Filterkästen gebracht und auf diesen systematisch ausgelaugt. Zunächst kann man gewöhnliches, auch hartes Wasser verwenden. Zu den letzten Aufgüssen muß man aber enthärtetes Wasser (Kondenswasser u. s. w.) benutzen. Die abfließende Lauge wird, wenn sie mindestens 15° *Bé* stark ist, zur Krystallisation gestellt, andernfalls in flachen, eisernen Pfannen, die ihre Wärme von den Öfen her beziehen, eingedampft. Häufig verzichtet man aber auf die Wiedergewinnung des Natriumsulfats. Das Auslaugen wird so lange fortgesetzt, bis die Farbe sulfatfrei ist. Dann folgt das Mahlen in Naßmühlen oder besser Naßtrommeln. Die Steine der noch viel gebrauchten Naßmühlen müssen von bestem Material sein. Der obere Stein ist zweckmäßig etwas härter als der untere. Er muß durchschnittlich alle 4—6 Monate neu geschärft werden, ist aber oft auch viel länger gebrauchsfähig. Die Mahldauer beträgt für gewöhnlich 24^h, steigt aber für feinste Sorten bis auf 70^h. Die Steine machen bei 1000—1250 *mm* Durchmesser 20—25 Umdrehungen in der Minute. Jede Mühle faßt etwa 25 *kg* Rohblau. Beim Naßmahlen muß möglichst weiches Wasser verwendet werden. Anwesender Kalk würde das nachfolgende Schlämmen erschweren, unter Umständen sogar unmöglich machen. Nach dem Mahlen wird das Blau in große Bottiche gebracht und durch Einleiten von Dampf aufgekocht. Hierbei scheidet sich viel Schmutz an der Oberfläche ab, der mit geeigneten Löffeln ab-

geschäumt wird. Das Schlämmen wird systematisch unter Verwendung von Kondenswasser derart vorgenommen, daß man 4 Sorten Blau verschiedenen Feinheitsgrades gewinnt. Man erhält z. B. 3 Sorten, indem man die Suspension im ersten Bottich 3^h stehen läßt, die Flüssigkeit vom Bodensatz in einen zweiten Behälter abzieht, in welchem man sie $15-18^h$ verweilen läßt, und die Trübe schließlich in einen dritten Bottich überführt, in dem sie 3—5 Tage verbleibt. Die nunmehr restierende Flüssigkeit würde das Blau zu langsam oder gar nicht mehr niedersinken lassen, weil es zum Teil nach Entfernung aller Salze schon kolloidal gelöst ist. Es wird deshalb durch etwas Kalkmilch, Alkalisulfat oder Alaun niedergeschlagen. Oder man schickt die Flüssigkeit durch Filterpressen oder Zentrifugen. In diesem Falle verbleibt aber doch noch eine Flüssigkeit, aus der man durch Fällung (mit Calciumchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w.) das letzte — trübe und unansehnliche — Blau niederschlagen muß.

Das Trocknen der besseren Marken erfolgt in Trockenkammern, welche mit Heiz- und Ventilationsvorrichtung versehen sind, in Trockenöfen oder in Vakuumtrockenschränken. Geringere Sorten kann man im Sommer in Luftschuppen trocknen, sonst auch auf Trockengestellen über und vor den Brennöfen. Schließlich folgt das Trockenmahlen und Sichten der Farben, das Mischen der stets etwas verschieden ausfallenden Partien, das nichts Bemerkenswertes bietet.

Manche Sorten werden mit Leichtspat (Gips, Lenzin) verschnitten, um sie zu verbilligen, andere mit hygroskopischen Stoffen, wie Glycerinwasser oder Siruplösung, etwas angefeuchtet, um ihnen den Anschein tieferer Färbung zu geben. Auch wird mit Anilinfarben angefärbter Leichtspat manchmal als Verfälschungsmittel zugesetzt. Einige Sorten kommen (für Papierfärbung) in Teigform in den Handel.

Ultramarinviolett und Ultramarinrot. Diese beiden Derivate des Ultramarinblaus haben seit einiger Zeit gesteigerte Verwendung gefunden. Ihre Darstellung wurde schon 1877 und 1878 J. ZELTNER (*D. R. P.* 1, 228, 8327) patentiert. Das Violett ist ein Zwischenprodukt vom Rot. Man kann letzteres in einer Operation aus Ultramarinblau darstellen. Kieselreiche Blaus, namentlich die mit Kieselgur gewonnenen, geben die schönsten Violetts und Rots.

Violett wird nach 2 verschiedenen Verfahren gewonnen. Nach dem ersten erhitzt man Ultramarinblau mit 5% Salmiak in einem Herdofen 24^h auf etwa 150°, indem man jede $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}^h$ einrührt. Man erhält so etwa 100 *kg* Violett aus 105 *kg* Blau. Die so gewonnene Farbe ist aber ammoniakhaltig und deshalb für manche Zwecke, wenn sie mit Alkalien oder Kalk in Berührung kommt, nicht zu brauchen. Das zweite Verfahren beruht auf gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf Ultramarinblau bei erhöhter Temperatur. Das Blau wird, auf zahlreiche tönerne Dreifüße verteilt, in den steinernen Reaktionsraum eines Ofens gebracht, der beispielsweise 560 Dreifüße mit je 0,75 *kg* Blau aufnehmen kann. Gleichzeitig finden im Ofen feuerbeständige Pfannen Platz, in die man nun bei einer Anfangstemperatur von 250° erst eine Kaliumchloratlösung, dann Salzsäure fließen läßt. Man braucht etwa 1,5% Kaliumchlorat und 19% Salzsäure vom angewandten Blau. Sobald sich die Violettbildung bemerkbar macht, läßt man die Temperatur auf 220° und weiter allmählich auf 170° sinken. Sobald die Farbstoffumwandlung beendet ist, öffnet man den Ofen und läßt ihn schnell abkühlen. Darauf wird das Violett mit trockenem Dampf behandelt, wodurch es auffallend an Lebhaftigkeit gewinnt, dann ausgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet.

Das Rot kann man durch weiteren Zusatz von $16\frac{2}{3}$% Salzsäure in einem Arbeitsgange aus dem Violett entwickeln. Oder man bringt fertiges Violett in einen Spezialofen und setzt es in ihm Salpetersäuredämpfen aus, die man durch Verdampfen von 48grädiger Säure auf porösen Tiegeln bei einer Anfangstemperatur von 130—135° im Ofen entwickelt. Das nach dem Salmiakverfahren gewonnene

Violett läßt sich auch mit Chlorwasserstoff bei 130—135° in Rot überführen. Dann folgt wieder das Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei mäßiger Wärme.

Prüfung des fertigen Ultramarins. 1. Färbevermögen. Man mischt 0,1 *g* des Musters mit 1 *g* feinst gesiebtem gebranntem Ton und vergleicht die Nuance mit Standardmustern, hergestellt aus einer sehr farbkräftigen Sorte durch Zusatz bekannter, in bestimmter Proportion ansteigender Mengen Weiß. 2. Feinheit. Das Muster wird durch ein Seidengazesieb Nr. 17 getrieben, um gröbere Partikel zurückzuhalten, und mit der 200fachen Menge Wasser geschüttelt. Es bleibt umso länger schwebend, je feiner es verteilt ist. Namentlich für Sorten, die zum Kattundruck dienen, kommt Feinheit sehr in Betracht, während umgekehrt für Lithographiefarben die Schlämmfähigkeit unerwünscht ist. 3. Freier Schwefel. 1 *g*, in einem Glasröhrchen vorsichtig erhitzt, darf an den kälteren Stellen keinen Schwefelbelag geben. Ultramarin für Kupferdruck darf, auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser eingetrocknet, keinen oder doch nur einen sehr schwachen Anlauf geben. 4. Alaunfestigkeit, die für die Verwendung zur Papierfärbung maßgebend ist. Man schüttelt 0,1 *g* mit 10 cm^3 einer Lösung von 100 *g* Aluminiumsulfat in 1 *l* Wasser und beobachtet die Zersetzung. Je länger die Farbe widersteht, umso besser ist das Ultramarin. Oder man läßt je 0,5 *g* mit 30 cm^3 der Aluminiumsulfatlösung 2—3^h stehen, filtriert, wäscht und trocknet die Proben und streicht sie nebeneinander aus, um ihre Veränderung zu vergleichen. 5. Eignung zum Kattundruck. Hier ist außer der Feinheit das Verhalten gegen Verdickungsmittel, speziell Eiweiß, zu untersuchen. Man rührt je 2 *g* der Muster mit 2 *g* Eiweiß und 10 cm^3 warmem Wasser an und setzt die Mischung 24^h einer Temperatur von 25—30° aus. Die Farbe ist umso besser, je länger sie das Eiweiß konserviert und je weniger Schwefelwasserstoff sie entwickelt hat. 6. Eignung für Lackierzwecke. Man verreibt 1 *g* mit Leinölfirnis auf einer Glasplatte, läßt trocknen und beobachtet die Proben im durchfallenden Licht; die brauchbaren feurigen und die schlechten matten Farben sind dann leicht zu unterscheiden.

Die Analyse des Ultramarins beschränkt sich im Fabrikbetriebe auf die Ermittlung des Gehaltes an freier und gebundener Kieselsäure, an Tonerde, Natron und Gesamtschwefel. 1. Bestimmung von Kieselsäure, Tonrückstand und Gesamtschwefel. 1 *g* Substanz, mit Wasser sorgfältig verrieben, wird mit 1—2 cm^3 Brom versetzt. Nach einiger Zeit dampft man nach Zusatz von 15—20 cm^3 Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt etwa 20 cm^3 Salzsäure zu und dampft erneut ein. Nach Zusatz von Salzsäure läßt man 12^h in der Kälte oder 3^h in der Wärme stehen, verdünnt und filtriert. Auf dem Filter bleiben Kieselsäure und Tonrückstand (Sand), die man in bekannter Weise trennen kann. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden und fällt mit Bariumchlorid, um den Gesamtschwefel zu finden. 2. Bestimmung von Tonerde und Natron. Das Muster wird nach einigem Auswaschen mit etwas Natriumsulfitlösung völlig eingetrocknet, gewaschen und wieder (bei 130—140°) getrocknet, um freien Schwefel zu entfernen. 1 *g* wird dann mit Wasser verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Man erhitzt, filtriert Schwefel, Tonrückstand und etwas Kieselsäure ab und glüht den Rückstand. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft und durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure unlöslich gemacht. Mit dem obigen Rückstand vereinigt, ergibt sie wiederum den Gehalt an Gesamtkieselsäure und Tonrückstand. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze wieder eingetrocknet. Man löst dann in heißem Wasser, gibt einige Tropfen Ammoniak hinzu, erhitzt und filtriert die Tonerde ab, die man nach dem Glühen wiegt. Das Filtrat wird mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingedampft, der Rückstand geglüht und als Na_2SO_4 gewogen, um darnach den Natrongehalt zu errechnen (vgl. auch *Lunge-Berl*, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden. 8. Aufl., Bd. 2, 697; E. R. ANDREWS, Analyst 35, 157). Optische Prüfung des Ultramarins s. WUNDER, *B.* **1916**, 295.

Verwendung. Ultramarinblau wird als Farbe häufig in der Technik gebraucht; man benutzt es zum Kalkanstrich wie als Ölfarbe, für graphische Farben (Bd. **VI**, 66), im Zeugdruck (als Albuminfarbe) und in der Färberei (Bd. **V**, 59), im Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, in der Wasserglasmalerei, zum Färben von Linkrusta (Bd. **VII**, 355) und Linoleum (Bd. **VII** 357), von Kunststeinen, von Kautschuk (Bd. **VI**, 517), für Lacke (Bd. **VII**, 256). Eine besondere Eignung besitzt das Ultramarin, gelbliche Farbtöne durch Komplementärwirkung zu verdecken, daher es zum „Bläuen" verschiedenster Stoffe gebraucht wird, so in der Appretur (Bd. **I**, 553; **II**, 138) von Gespinstfasern, ferner für Wäsche, Papier (Bd. **VIII**, 269), Zucker, Seife, Stärke, Fette, Kalk, Kreide, Schwerspat, Salpeter (Bd. **VI**, 370), Schminken (Bd. **VI**, 779) u. s. w. Mit gelben Farben gemischt, gibt es grüne Farben, so das Cadmiumgrün (Bd. **II**, 741). Der Verwendung als Farbe ist durch die Säureunechtheit eine Grenze gezogen.

In Öl angeriebenes und in dicker Schicht aufgetragenes Ultramarin wird zuweilen blind und weißlich („Ultramarinkrankheit"), wohl durch Einfluß von Feuchtigkeit. Gegen Schwefeldioxyd sind alle Ultramarine unbeständig. Nicht alle Marken sind luft- und lichtecht, einige sogar kalkunecht.

Literatur: L. BOCK, Die Fabrikation der Ultramarinfarben. Halle 1918. — R. HOFFMANN, Ultramarin. Braunschweig 1902. — F. ROSE, Die Mineralfarben. Leipzig 1916. — G. ZERR und R. RÜBENKAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 4. Aufl. Berlin 1930. *W. Siegel (G. Cohn).*

Umwandlungstemperatur. Wenn ein Stoff in 2 Formen krystallisiert — z. B. Schwefel rhombisch und monoklin-prismatisch —, so gibt es eine Grenztemperatur, unter der die eine, über der die andere Form beständig ist. Rhombischer Schwefel ist unterhalb 95,5°, monokliner oberhalb 95,5° beständig; deshalb wandelt sich jener beim Erhitzen, sobald diese Grenze überschritten ist, in diesen um. Nur bei der „Umwandlungstemperatur" können beide Formen dauernd nebeneinander bestehen.

Weil rhombischer Schwefel eine größere Dichte besitzt als monokliner Schwefel (2,07 gegen 1,96), so kann jene Umwandlung durch Messen der Volumenänderung verfolgt und auf diese Weise die Umwandlungstemperatur genau festgelegt werden. Aus dem gleichen Grunde gilt diese Festlegung 95,5° nur für gewöhnlichen Druck; Druckerhöhung verschiebt sie nach oben (unter 123 *Atm.* 100,1°). Wenn außer der Volumenänderung die Wärmetönung der Umwandlung bekannt ist, so läßt sich diese Verschiebung der Umwandlungstemperatur gemäß dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie berechnen.

Für die Umwandlung des „grauen" Zinns in gewöhnliches weißes Zinn bot sich die Änderung seiner elektrolytischen Lösungstension als bequemes Kennzeichen. Für den Übergang eines Hydrats in ein solches mit anderem Wassergehalt benutzt man gern den Unterschied der Dampfdrucke. Indem man die Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur aufzeichnet, erhält man für jedes Hydrat eine Dampfdruckkurve; beide Kurven schneiden einander im Umwandlungspunkt. Ebenso kann man Löslichkeitskurven aufnehmen; auf diesem Wege wurde z. B. festgestellt, daß das Doppelsalz Astrakanit aus einer Lösung von Magnesium- und Natriumsulfat unterhalb 22° nicht auskrystallisiert. Nur bei dieser einen Temperatur ist das Doppelsalz neben seinen beiden Komponenten als Bodenkörper (s. B. **II**, 531) beständig. Zur Beurteilung solcher Fälle bietet die Phasenregel (Bd. **VIII**, 332) eine gute Richtschnur. *K. Arndt.*

Universalfarbstoffe (*I. G.*) färben alle Gespinstfasern gleich tief an.
Im Handel sind Universal-bordeaux C; -braun C; -dunkelblau C; -dunkelbraun C; dunkelgrün C; -gelb C; -grün C; -hellblau C; -scharlach C; -schwarz B, 1911, alkali-, säure- und reibecht; -tiefschwarz C und -violett. *Ristenpart.*

Unterchlorigsaure Salze s. Bd. **III**, 370; ferner Chlorbleichlaugen, Bd. **III**, 307; Chlorkalk, Bd. **III**, 332, sowie unter den betreffenden Metallverbindungen.

Unterphosphorige Säure s. Bd. **VIII**, 374.

Unterschwefligsaure Salze s. Thioschwefelsäure, Bd. **IX**, 820.

Uran, *U*, Atomgewicht 238,2 ist ein silberglänzendes, krystallinisches Metall, das sich polieren, hämmern und feilen läßt. Es ist weicher als Stahl. Durch Erhitzen mit Kohle und Abschrecken wird es sehr hart und verliert seine Hämmerbarkeit. In fein verteiltem Zustande ist Uran ein schwarzes Pulver. Der *Schmelzp.* des Metalls dürfte bei etwa 1850° liegen, Anwesenheit von Carbid erniedrigt ihn auf 1300 bis 1400°. Der *Kp* liegt höher als der des Eisens. Im elektrischen Ofen läßt sich Uran leicht destillieren (H. MOISSAN, *Bull. Soc. chim. France* [3] 35, 944 [1906]). D_4^{13} 18,685, spezifische Wärme bei 0—98° 0,0277. Uran ist, wenn eisenfrei, schwach paramagnetisch. Es hat die Eigenschaft, beim Ritzen mit einer Feile oder beim Schütteln seiner Stücke Funken zu geben. MOISSAN hat zuerst diese Beobachtung gemacht. Er empfahl auch schon, das Metall mit Eisen zu legieren, um es zu härten und stärkere Funken zu erzeugen. Uran ist luftbeständig. Bei schwachem Erhitzen verbrennt es an der Luft unter Erglühen und Funkensprühen zu Uranoxyduloxyd, U_3O_8. Es reagiert mit Chlor bei 180°, mit Brom bei 210°, mit Jod bei 260° und entflammt in Fluor; bei diesen Reaktionen entstehen Tetrahalogenverbindungen. Schwefel gibt mit dem Metall bei 500° schwarzes Urandisulfid, Stickstoff bei 1000°

gelbes Urannitrid. Wasser wird von Uran schon bei Zimmertemperatur, schneller bei 100° zersetzt. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Metall leichter unter Wasserstoffentwicklung zu Urantrichlorid bzw. Uranosulfat, fein verteilt auch in Salpetersäure unter Stickoxydentbindung zu Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$. Kompaktes Metall wird aber auch in der Wärme von Salpetersäure nur langsam angegriffen.

Darstellung. Man gewinnt Uran aus Urantetrachlorid durch Erhitzen mit Natrium bei Gegenwart von Kochsalz auf hohe Temperatur (C. ZIMMERMANN, *B.* **15**, 847 [1882]; *A.* **216**, 1 [1883]; A. RODERBURG, *Ztschr. anorgan. Chem.* **81**, 122 [1913]), besser mit Magnesium und Natrium in Gegenwart von Calciumchlorid (A. FISCHER und E. K. RIDEAL, ebenda **81**, 170 [1913]). Durch Reduktion von Uranchlorid mit sublimiertem Calcium erhält man nach J. F. GOGGIN und Mitarbeitern (*Ind. engin. Chem.* **18**, 114 [1927]) Uran mit weniger als 0·01% Verunreinigungen. Nach WESTINGHOUSE LAMP CO. (*D. R. P.* 407 508 [1921] bzw. *D. R. P.* 442 975 [1927]) wird Uranfluorid mit Aluminium bzw. Kaliumuranfluorid mit Magnesium durch Erhitzen im Vakuum reduziert. Im elektrischen Ofen erhält man Uran aus einem Gemisch von 500 *g* Uranoxyduloxyd, U_3O_8, und 40 *g* Zuckerkohle (H. MOISSAN, *Ann. Chim.* [7] **9**, 264 [1896]). Die bei der Reduktion mit Kohle eintretende Bildung von Urancarbid soll dadurch vermieden werden, daß das Oxyd mit Calciumcarbid, u. zw. mit einer unzureichenden Menge, reduziert wird (*D. R. P.* 247 993). Die aluminothermische Reduktion verläuft nicht ohne weiteres glatt. Urandioxyd kann durch Erhitzen mit Kohle und weitere Einwirkung von Aluminium zu Uran reduziert werden (J. ALOY, *Bull. Soc. chim. France* [3] **25**, 344 [1901]). Das Oxyd wird vor der aluminothermischen Behandlung teilweise mit Gasen reduziert, oder es wird das Reduktionsgemisch im Gegenstrom mit heißen Gasen erhitzt (GEWERKSCHAFT WALLRAM, *E. P.* 253 160 [1926]). Urantrioxyd wird durch Aluminium unter Zusatz von flüssiger Luft reduziert (A. STAVENHAGEN, *B.* **32**, 3065 [1899]). Oder man setzt sauerstoffreiche Stoffe zu. Besser als Chlorate, Nitrate, Peroxyde eignen sich Sulfate, Phosphate, Carbonate von Alkali oder Erdalkali, wenn reines Uran, bzw. von anderen Metallen, wenn deren Legierungen erzielt werden sollen (*A. P.* 1 593 660 [1926]).

Reduktion von Uranoxyd mit Natrium in Gegenwart von KCl oder mit Kalium in Gegenwart von $NaCl$ oder einem Erdalkalihalogenid (*D. R. P.* 441 639 [1924]), mit Calcium in Gegenwart von $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ (*D. R. P.* 441 640 [1924]). Chemisch reines Uran wird durch Reduktion von U_3O_8 mit Ca als feines graues Pulver erhalten, das man von CaO absieben kann. Ein Überschuß von Calcium sublimiert beim Erhitzen (E. BOTOLFSEN, *Bull. Soc. chim. France* [4] **45**, 626 [1929]). Man reduziert UO_2 mit Ca in Gegenwart von $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ oder Zink in einem Druckgefäß bei 950°. Es entsteht eine grobpulverige Uran-Zink-Legierung, aus der das Zink durch Erhitzen im Vakuum abdestilliert werden kann (WESTINGHOUSE LAMP CO., *A. P.* 1 728 940, 1 728 942 [1929]). Reduktion von Uranoxyd mit Magnesium in Gegenwart von Calciumchlorid (*A. P.* 1 659 209).

Das durch Reduktion mit Na in Gegenwart von $CaCl_2$ erhaltene Metallpulver kann man durch Waschen mit HCl-haltigem Methylalkohol reinigen (*A. P.* 1 665 635 [1922]). Das Zusammenschmelzen von Uranpulver nimmt man unter Höchstvakuum derart vor, daß der Partialdruck der abgegebenen Gase unter dem gehalten wird, bei dem sie reagieren können (WESTINGHOUSE LAMP CO., *D. R. P.* 439 987 [1927]). Schließlich kann man das Metall auch aus seinen Halogenverbindungen elektrolytisch abscheiden (H. MOISSAN; WOLFRAMLAMPEN A. G., *D. R. P.* 237 014). Durch Elektrolyse von Kaliumuranfluorid in einer Schmelze von $CaCl_2$ und $NaCl$ erhält man nach einem Verfahren der WESTINGHOUSE LAMP CO. (Eng. Mining World **1**, 477 [1930]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 3075) bei 700–800° Uran als lose anhaftendes Pulver.

Die Verwendung des Metalls selbst ist nicht nennenswert. Man hat es zur Herstellung von Glühfäden empfohlen (H. KUČEL, *D. R. P.* 192 290, 194 348, 194 707; F. J. PLANCHON, *D. R. P.* 194 896; F. RUHSTRAT, *D. R. P.* 238 380), wofür man es zweckmäßig in kolloidale Form bringt (KUČEL, *D. R. P.* 186 980), sowie als Katalysator für die Ammoniaksynthese (HABER, *D. R. P.* 229 126). Das Uran des Handels enthält manchmal beträchtliche Mengen Urannitrid und Carbid.

Uraneisen, Ferrouran s. Bd. IV, 317.

Uran besitzt von allen Atomen die größte Masse. Es kann 3-, 4-, 5- und 6wertig, in manchen Verbindungen (UO_4, UC_2) sogar 8wertig sein. Es ist die Muttersubstanz einer Reihe radioaktiver Zerfallsprodukte (s. Radioaktivität, Bd. **VIII**, 830).

Uransalze sind für Tiere stark giftig und rufen wie Chromverbindungen schwere Magen-, Darm- und Nierenentzündungen sowie Diabetes hervor. Schon 0,5–2 *mg* pro *kg* wirken bei subcutaner Anwendung für Hund und Katze tödlich (J. WOROSCHILSKY, *Chem.-Ztg.* **14**, 1002 [1890]). Nach EITEL (Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **135**, 188 [1928]) findet sich bei tödlichen Vergiftungen das Uran ausschließlich in der Nierenrinde abgelagert. Über die Physiologie der Uranverbindungen vgl. ferner H. R. CHITTENDEN und A. LAMBERT, *Ztschr. Biol.* **25**, 513 [1889] und D. E. JAKSON und F. C. MANN, Am. Journ. Physiol. **26**, 381 [1910]. Für therapeutische Zwecke sind Uranverbindungen ungeeignet. Auf Pflanzenzellen wirken sie entwicklungshemmend,

auf Eiter- und Tuberkelbacillen tötend. Bei der Essigsäuregärung können sehr geringe Mengen Uranylacetat und -nitrat die Ausbeuten erhöhen (H. AGULHON und R. SACERAC, *Bull. Soc. chim. France* [4] **11**, 868 [1912]).

In Deutschland unterliegen lösliche Uransalze und Uranfarben den Vorschriften über den Handel mit Giften und stehen in der Abt. I. des Giftverzeichnisses, welches die stärksten Gifte aufzählt.

Geschichtliches. Urantrioxyd wurde 1789 in der Pechblende und im Uranglimmer von M. H. KLAPROTH entdeckt. Das durch Weißglühen von Uranoxyduloxyd gewonnene Urandioxyd wurde lange für metallisches Uran und das Uranoxyduloxyd für Urandioxyd gehalten. Erst PÉLIGOT wies 1841 in dem für Metall gehaltenen Körper den Sauerstoff nach und stellte sauerstofffreie Verbindungen her. Er gewann auch das freie Metall – 1841 als Pulver, 1856 kompakt –, wenn auch wohl nicht in völlig reinem Zustande. Den Namen erhielten die Uranverbindungen nach dem 1781 von HERSCHEL entdeckten Planeten Uranus. D. MENDELEJEW (*A.* Spl. 8, 178 [1872]) gab dem Uran seine Stellung im periodischen System und das richtige Atomgewicht (240 statt 120); er stellte auch die richtigen Formeln für die Uranoxyde auf. Die technische Darstellung von Uranverbindungen wurde hauptsächlich von PATERA in Joachimsthal (*Dinglers polytechn. Journ.* **132**, 36) eingeführt. Am Uran entdeckte 1896 H. BEQUEREL (*Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 420 [1896]) die Radioaktivität, deren Entwicklungsgang im Bd. **VIII**, 830 behandelt wurde.

Vorkommen. Das wichtigste Uranmineral ist das Uranpecherz und seine Abkömmlinge. Die anderen Mineralien, wie Carnotit, Autunit u. s. w., haben heute nur noch geringe Bedeutung als Rohmaterial. Alle Uranmineralien sind radiumhaltig und sind daher durch ihre Einwirkung auf die photographische Platte leicht zu erkennen. Beim Erhitzen geben sie Helium ab (Bd. **IV**, 109).

1. Uranpecherz, Pechblende, Uraninit, Nasturan, ist in reinstem Zustande fast reines Uranouranioxyd (Uranoxyduloxyd), U_3O_8. Die Erze enthalten aber im Durchschnitt nur 50% U_3O_8, daneben etwa 4% Fe_2O_3, 6,7% Bi_2O_3, 4,6% PbO, 3% CaO, 1,3% S, geringe Mengen As_2O_5, ZnO, MnO, MgO, K_2O u. s. w., ferner die radioaktiven Elemente Radium, Polonium, Aktinium und Niton (Bd. **VIII**, 630).

Das Erz findet sich nur selten krystallisiert (reguläre Oktaeder); gewöhnlich bildet es eine glänzende, schwarze bis bräunlichschwarze Masse. Der *Schmelzp.* ist etwa 1180°, die *D* 9–9,7, die Härte 5,5. Pechblende ist das begehrteste Ausgangsmaterial sowohl für Uran- wie Radiumherstellung. Das Erz ist oft (z. B. in Joachimsthal) thoriumfrei, so daß aus ihm gewonnene Radiumpräparate kein Mesothorium enthalten. Das Vorkommen wechselt und ist spärlich. Förderung und Verarbeitung sind schwer. Das Erz findet sich als pegmatitische Abscheidung im Eruptivgestein und daher nur in verhältnismäßig schmalen Gängen im härtesten Fels. Fundorte sind vor allem in St. Joachimsthal in Böhmen, in England (in Cornwall), Deutsch-Ostafrika, Norwegen (Halbinsel Anneröd Elvestad), Kaukasus, Neusüdwales. Vorkommen in Nordamerika ist spärlich. Deutsch-ostafrikanische Blende ist durch hohen Gehalt an Uranoxyden (87,5%) ausgezeichnet (W. MARCKWALD, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 928). Doch ist über die Ausdehnung des Vorkommens nichts bekannt.

In Joachimsthal, wo man seit 1856 Pechblende auf Uranfarben und seit 1907 auf Radium verarbeitet, findet sich das Erz in Gängen der sog. edlen Silber-Kobalt-Formation. Hauptgestein bildet der Glimmerschiefer, der oft von Porphyr, Basalt und einem Zersetzungsprodukt dieser Eruptivgesteine, der sog. Wacke, durchbrochen ist. Begleitgestein der Erze sind Quarz und Dolomit. Die jährliche Förderung eines Pecherzes von 50% Urangehalt dürfte in Joachimsthal 10–20 *t* im Jahr betragen (wobei theoretisch 1,7–3,5 *g* Radium erhalten werden könnten).

In Deutschland sind spärliche Vorkommen von Pechblende im sächsischen Erzgebirge und im Fichtelgebirge. Hauptgewinnungsstätten sind Schneeberg und Johanngeorgenstadt. Die Förderung betrug 1870–1907 etwa 120 *t*, also etwa 3 *t* im Jahr.

Besonders wichtig sind die Vorkommen in Katanga (Belg.-Kongo). Es handelt sich dabei um Pechblendeabarten, die an ihrer grünen, gelben und orange Farbe kenntlich sind. Man unterscheidet Torbanit (Kupfer-Phosphor-Uranat), Curit (Bleiuranat), Kasolit (kieselsaures Bleiuranat). Die Hauptlagerstätte Chinkolobwe wurde

1915 entdeckt. Die Vorkommen, die von der UNION MINIÈRE DU HAUT KATANGA ausgebeutet werden, haben bekanntlich Belgien das Monopol für Radium verschafft. Die Verarbeitung erfolgt in Oolen in Belgien (vgl. F. KROLL, *Metall u. Erz* **25**, 155 [1928]; L. DETREZ, *Chim. et Ind.* **17**, 133 [1927]; O. EISENTRAUT, Die Uran- und Radiumerzlagerstätten von Katanga. 9. Ber. der Freiburger Geol. Gesellsch. **1927**, 22; HACQUAERT, Chemisch-mineralog. Untersuchungen der Uranmineralien von Katanga (Naturwetnschappelijk Tydschr. 8, 131 [1927]).

2. Carnotit. Dieser ist im wesentlichen ein Kaliumuranylvanadat, $K_2O \cdot 2\,(UO_3) \cdot V_2O_5 \cdot 3\,H_2O$, in dem Kalium durch Calcium ersetzt sein kann. Es enthält 62–65% UO_3 = 52–57% Uran. Das Mineral bildet ein gelbes Krystallpulver. Wo es in größerer Menge vorkommt, ist es stets mit Quarz und viel Gestein gemischt, so daß Carnotite mit 6–7% Uran schon zu den besten Sorten gehören.

Carnotit kommt geologisch sekundär als Infiltration von Sandstein vor. Er ist jetzt eine mindestens ebenso wichtige Uranquelle wie die Pechblende (vgl. GIN, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, III, 405). Mit dieser teilt er den Vorzug, daß seine Radioaktivitätskonstante den theoretischen Wert aufweist, so daß den Urangehalt stets ein entsprechender Radiumgehalt begleitet. Der Vanadingehalt ist dagegen meist größer, als der angegebenen Formel entspricht. Carnotit findet sich in gewaltigen Mengen in den Vereinigten Staaten, u. zw. in Colorado (Montrose County) und Utah sowie auch in Pennsylvanien (E. T. WHERRY, *Sil.* [4] **33**, 574 [1912]).

3. Autunit, Kalkuranat, Kalkuranglimmer und Chalkolith, Torbanit, Kupferuranat, Kupferuranglimmer, häufig in der englischen Literatur als portugiesische oder russische Carnotiterze bezeichnet, sind natürliche Urandoppelorthophosphate. Autunit ist rhombisch krystallisierendes, wasserhaltiges Uranylcalciumorthophosphat, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, in dem Calcium oft durch Barium und Kupfer ersetzt ist, wodurch sich ein allmählicher Übergang zum Uranocircit, Bariumuranat, Baryturanglimmer, $Ba(UO_2)_2\,(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, und zum Chalkolith, $Cu(UO_2)_2\,(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, ergibt. Alle drei Erze kommen stets zusammen vor, aber in abbauwürdigen Mengen nur als Überzug oder Inkrustation mit Graniten. Mittlerer Urangehalt von 6–7% ergibt schon wertvollste Vorkommen. In der Regel verarbeitet man aber unter Beimischung ärmerer Erze Produkte mit 2–3% Uran. Die Inkrustationen des gelben Autunits und des grünlichblauen Chalkoliths auf und in den Spalten des granitischen Muttergesteins bilden grobkörnige, meist blätterige Krystallaggregate. Da Autunit eine D von 3,0–3,2 (3,5–3,9), Chalkolith eine von 3,5–3,6 hat, beide also spezifisch schwer sind, so ist die mechanische Anreicherung einfacher und erfolgreicher als die des Carnotits, der inniger mit dem begleitenden Sandstein gemischt ist. In diesen Uranglimmern ist das von der Zerfallstheorie geforderte Gleichgewicht von Uran und Radium nicht vorhanden; sie enthalten stets nur einen Teil der theoretisch geforderten Radiummenge, vielleicht infolge von Auslaugungsprozessen (W. MARCKWALD und RUSSEL, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 8, 457 [1912]); dafür ist die granitische Gangart stets reicher an Radium, als ihrem Urangehalt entspricht, so daß das Gesamtgestein doch das von der Theorie geforderte Uran-Radium-Verhältnis zeigt. Den Handelswert kann man also nicht nach dem Urangehalt festsetzen, sondern nur durch direkte Radiumbestimmung.

Fundstätten von Autunit und Chalkolith sind überall, wo auch Pechblende gefunden wird, also in Böhmen, an der böhmisch-sächsischen Grenze, in Cornwall, Frankreich, Tonkin. Bedeutende Lagerstätten sind in Portugal, bei Vizen, Covilha, Guara Belmonte. Sie enthalten im Mittel 2–3% Uran (Metall) und sind, weil vanadinfrei, leichter als Carnotite zu verarbeiten (C. v. BONHORST, *Chem.-Ztg.* **36**, 689 [1912]; E. ACKERMANN, ebenda **36**, 833 [1912]; F. GLASER, ebenda **36**, 1160 [1912]; A. PEREIRA-FORGAS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **164**, 102 [1917]). In Russisch-Turkestan kommen im Süden der Provinz Ferghana Erze vor, gewonnen in den Tuya-Mugun-Minen, welche als Gemische von Autunit und Chalkolith zu betrachten sind, in denen die Phosphorsäure ganz oder zum Teil durch Vanadinsäure ersetzt ist. Nach der Analyse enthält das Erz 4,61% UO_3 und 0,3% V_2O_5. Schließlich fand man auch in Südaustralien Autunite (etwa 30% U_3O_8 enthaltend) in der Nähe des Mount Painter.

4. Ampangabeit aus Madagaskar ist ein Tantalat-Niobat von Uran und seltenen Erden. Ausgesuchte Stücke enthielten 12,50% U_3O_8, 50,60% Nb_2O_5 + Ta_2O_5, 2,10% TiO_2, 1,3% ThO_2 sowie Ytter-, Lanthan- und Didymerden, ferner Ca, Fe, Mn, Al, Cu, SiO_2, Sn, Wo (A. LACROIX, Bl. Soc. franç. Min. **35**, 233 [1912]; **33**, 321 [1910]; *Chem. Ztrlbl.* **1911**, I, 680; **1913**, I, 1132; T. P. WAITES, *Chem. News* **113**, 248 [1916]).

Auch der Samarskit, Uranotantal, Yttroilmenit, ist ein Tantalat-Niobat ähnlicher Natur. Er krystallisiert rhombisch, säulen- und tafelförmig, bildet aber meist abgeplattete Körner, samtschwarz, undurchsichtig, Härte 5–6, D 5,6–5,9. Vorkommen am Ural, in Colorado, Nordkarolina, Canada u. s. w.

Erwähnenswert ist noch das Vorkommen kleiner Mengen von Uran in einer „Kolm" genannten bituminösen Kohle, die in Schweden abgebaut wird und deren Asche 1–3% U_3O_8 enthält.

Zusammenstellung von Uranmineralien s. GMELINS Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 31, Radium und Isotope. Berlin 1928.

Verarbeitung. Nur wenige Uranverbindungen werden im großen gewonnen, so namentlich das Natriumdiuranat, Ammonuranat, Natriumuranylcarbonat. Sie bilden dann das Ausgangsmaterial für alle übrigen Uranpräparate. Pechblende und Carnotite sind die wichtigsten Uranerze, die zur Verarbeitung gelangen.

a) Verarbeitung der Pechblende. Das von PATERA (*Dinglers polytechn. Journ.* **32**, 36) eingeführte und im wesentlichen noch jetzt unverändert ausgeübte

Verfahren bezweckt in erster Linie die Gewinnung von Urangelb (Natriumdiuranat). Es gestattet aber die gleichzeitige Gewinnung von Radiumpräparaten (E. ELBER und W. BENDLER, *Ztschr. angew. Chem.* 28, I, 25 [1915], sowie Bd. VIII, 638). Das aus der Grube kommende Roherz, enthaltend 16—65% U_3O_8, wird zunächst einer Handscheidung unterworfen. Hierbei erhält man Scheiderz, faules Gestein und fein verteiltes oder eingesprengtes Vorkommen. Letzteres wird in Pochwerken auf Streusandgröße zerkleinert und durch Schlämmen in spezifisch leichtes, taubes Gestein (Dolomit, Calcit, Schiefer, Wacke u. s. w.), dessen *D* unter 3.1 liegt, und Uranerzschlich zerlegt. Dieses ist ein Gemisch spezifisch schwerer Mineralien: Pechblende, *D* 8—9,7; Wismuthblende, *D* 9,6—9,8; Bleiglanz, *D* 7,4—7,6, und kupferhaltiger Eisenkies, *D* 4,9—5,2. Es wird mit dem Scheiderz vereinigt, so daß man ein Mischprodukt von 45—55% U_3O_8-Gehalt erhält. Man zerkleinert es, mahlt es staubfein und unterwirft es dann in Chargen zu 200 *kg* in Flammöfen der Röstung. Diese wird so lange — etwa 10—11^h — durchgeführt, als noch schwefeldioxyd- und arsentrioxydhaltige Dämpfe entweichen. Die Temperatur wird hierbei bis zu Dunkelrotglut gesteigert, u. zw. sehr langsam, weil sonst ein teilweises Zusammenbacken (Knollenbildung) stattfindet. Nach einigem Abkühlen gibt man dem Erz einen Zuschlag von 15% Soda und 2% Natriumnitrat und steigert die Temperatur, bis alles totgeröstet ist. Die vordem graue Farbe ist jetzt braungelb geworden. Alles Uran ist in Natriumuranat übergegangen; Arsen, Antimon, Wolfram, Molybdän und Vanadin sind in die Natriumsalze der entsprechenden Säuren verwandelt worden. Das Röstgut wird nach dem Erkalten gesiebt, und vorhandene Knollen werden auf der Kugelmühle fein gemahlen. Nunmehr wird das Gut in Mengen von 30 *kg* mit Wasser gewaschen, wobei außer Natriumuranat auch die Salze der anderen Schwermetalle (*Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Pb*) und Erden ungelöst bleiben, dann mit heißem Wasser zu einem Brei angerührt und mit 15 *kg* Schwefelsäure und 1 *kg* Salpetersäure versetzt. Letztere hat den Zweck, etwa nicht totgeröstete Anteile des Erzes fertig zu oxydieren. Der enthaltene Brei wird 4—5mal mit Wasser ausgelaugt. Während die ungelösten Anteile (16—21 *kg*), die Kieselsäure, Eisenoxyd, Gips, Bleisulfat u. s. w. enthalten, auf Radiumpräparate verarbeitet werden, dient die abgezogene Lösung, die Uranylsulfat enthält, zur Herstellung des Natriumdiuranats. Sie wird mit der sodahaltigen Waschlauge des Röstgutes (s. o.) unter Zusatz von frischer Soda versetzt. Hierbei fällt zusammen mit den Fremdmetalloxyden und Erden Uranylcarbonat aus, das aber durch überschüssige Soda als Natriumuranylcarbonat wieder in Lösung gebracht wird. Diese Lösung wird 2—3^h gekocht, um Calciumcarbonat, Eisenoxydulcarbonat u. s. w. zu zersetzen, klar abgezogen und mit Schwefelsäure neutralisiert. Jetzt fällt reines lichtgelbes Natriumdiuranat aus, das mit Wasser ausgewaschen wird, während Glaubersalz in Lösung bleibt. Durch Blutlaugensalz darf in der Lösung kein Uran mehr nachweisbar sein. Man tut gut, das Produkt nach dem Trocknen nochmals zu waschen, um hartnäckig anhaftendes Glaubersalz zu entfernen.

Versetzt man die Natriumuranylcarbonatlösung in der Hitze mit Natronlauge, so fällt orangegelbes Natriumuranat aus (E. VYSOCKI, *Dinglers polytechn. Journ.* **181**, 448; H. PAWECK, *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 619 [1908]; vgl. auch u. S. 250). Kocht man schließlich die Natriumuranylcarbonatlösung mit Ammonsulfat (oder Ammonchlorid), so gewinnt man (natriumhaltiges) Ammoniumuranat.

Ein älteres Verfahren von F. WÖHLER (*Poggendorf Ann.* **64**, 94 [1845]), der aus der Uranylsulfatlösung Ammoniumuranylcarbonat mit Ammoniumcarbonat ausfällt, ist zwar bei Verarbeitung unreiner Erze sehr geeignet, kommt aber nicht im großen zur Ausführung.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß man die Pechblende auch direkt auf Uranylnitrat verarbeiten kann. So behandelt PÉLIGOT (*Jahrber. Chem.* 1847/48, 418; 1856, 585; 1868, 227) das geröstete Erz mit Salpetersäure, dampft das Filtrat zur Trockne, extrahiert den Rückstand mit Wasser und dampft die erhaltene Uranylnitratlösung ein. Er reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus Äther und Wasser. Ähnlich verfahren J. WERTHEIM (*Journ. prakt. Chem.* 29, 207 [1842]) und EBELMEN (*Ann. Chim.* [3] 5, 189 [1842]). Diese Verfahren werden aber jetzt nicht mehr ausgeführt.

b) Verarbeitung des Carnotits. Die Verarbeitung des Carnotits, in Amerika in großem Maßstabe ausgeführt, hatte in erster Linie die Herstellung von Radiumpräparaten zum Ziel und hat nach Entdeckung der radiumreicheren Vorkommen in Katanga (Belg.-Kongo) an Bedeutung verloren. Uranverbindungen, insbesondere Natriumdiuranat, sind Nebenprodukt. Außerdem enthält der Carnotit Vanadinverbindungen, die in den Katangaerzen nicht vorkommen. Nach dem Salpetersäureverfahren wird das gepulverte Erz schaufelweise in 38%ige, durch Dampf fast zum Kochen erhitzte Salpetersäure in einem irdenen Kochgefäß unter Rühren eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens erhitzt man noch 15′, saugt durch ein irdenes Filter ab, behandelt den Rückstand nochmals mit $1/3$ so starker Salpetersäure und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. In dem Filtrat befinden sich fast das gesamte Uran, 50% des vorhandenen Vanadins und praktisch alles Radium. Man gibt jetzt zur Lösung so lange Natronlauge, daß die Flüssigkeit möglichst neutralisiert wird, ohne daß aber ein Niederschlag entsteht. Durch zu viel Natronlauge würde man Eisen und Vanadin ausfällen, während bei Verwendung von zu wenig Lauge bei der folgenden Fällung Radiumbariumsulfat zum Teil in Lösung bleiben würde. Dieses wird jetzt durch Bariumchlorid (2 lbs. auf 1 *t* Erz) und Schwefelsäure (15 lbs. auf 1 *t* Erz) ausgefällt. Falls das Erz schon Barium enthielt, kommt man natürlich mit entsprechend weniger Bariumchlorid aus. Nach 3—4 Tagen hebert man die Lösung ab und läßt sie in siedende überschüssige Sodalösung einfließen. Man braucht etwa 650 lbs. Soda auf 1 *t* Erz von 2,5—3% Urangehalt. Das Eingießen muß langsam und unter stetem Rühren erfolgen; dann muß noch einige Zeit gekocht werden. In der Lösung befindet sich jetzt das Uran als Uranylnatriumcarbonat, das Vanadin als Natriumvanadat, während Eisen, Aluminium und Calcium ausgefallen sind und durch Filterpressen entfernt werden. Man neutralisiert das Filtrat vorsichtig mit Salpetersäure, bis ein gelber Niederschlag auszufallen beginnt, kocht auf und fällt mit Natronlauge Natriumdiuranat aus. Es enthält etwa 7—9% Vanadinoxyd und wird zur Reinigung in Tiegeln aus Schmiedeeisen oder Stahl mit Kochsalz verschmolzen. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser geht Natriumvanadat in Lösung, während reines Natriumdiuranat zurückbleibt. Zur Verarbeitung auf Urandioxyd (S. 249) kann das rohe Natriumdiuranat dienen. Die Ausbeute beträgt 75—94% des im Erz enthaltenen Urans (2—3% bleiben in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstand, 10—15% in dem Eisen-Aluminium-Calcium-Niederschlag bei der Sodafällung) (A. L. Parsons, R. B. Moore, S. C. Lind und O. C. Schaefer, *Journ. Ind. engin. Chem.* **8**, 48 [1916]; H. M. Plum, *Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, 1797 [1915]; J. H. Haynes, *Chem. News* **101**, 152 [1910]). Nach dem Sodaverfahren kocht man das Erzkonzentrat mit der doppelten Menge Wasser und 85 *kg* Soda je 1% Uran. Man erhält Barium und Radium als Carbonatniederschlag, Natriumuranylcarbonat und Natriumvanadat in Lösung, aus der beim Eindampfen das erstere auskrystallisiert (K. B. Thews, F. J. Heinle, *Ind. engin. Chem.* **15**, 1159 [1923]). Außerdem gibt es noch ein Salzsäure- und ein Schwefelsäure-Laugeverfahren und ein Nitratschmelzverfahren. Vgl. darüber K. B. Thews, Metallbörse **16**, 1281 [1926]. Über die Verarbeitung von Carnotit, Autunit u. s. w. nach den in den Vereinigten Staaten geübten Verfahren berichten eingehend Moore und Kittul in Apreliminary report on Uranium, Radium and Vanadium, Bur. of mines Bull. 70. Washington 1913. Vgl. auch H. A. Dillner (Met. Ind. London **32**, 645 [1928]).

Uranverbindungen. Während dem elementaren Uran eine technische Bedeutung nicht zukommt, haben manche Uranverbindungen als färbender Bestandteil für Gläser, Glasuren und keramische Farben, als Sensibilisatoren und Verstärker in der Photographie, als Katalysatoren (z. B. *D. R. P.* 441 433), als Beizen für die Woll- und Seidenfärberei und zur Erzeugung brauner Färbungen u. dgl. Verwendung gefunden.

Urancarbid, UC_2, s. Bd. **III**, 104.

Uranchlorid, Urantetrachlorid, UCl_4, dunkelgrüne tesserale Oktaeder oder ein Krystallpulver, sublimiert bei Glühhitze in roten Dämpfen, raucht an der Luft und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit. Löslich in Alkohol und Essigester. Zur Darstellung erhitzt man ein Gemisch von U_3O_8 und Kohle im Chlorstrom (A. FISCHER und E. K. RIDEAL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **81**, 190 [1913]; vgl. A. COLANI, *Ann. Chim.* [8] **12**, 59 [1907]). Verwendung zur Darstellung von Uranmetall (s. S. 244).

Uranoxyde. Von den Uransauerstoffverbindungen haben Urandioxyd und Urantrioxyd technische Bedeutung.

1. Urandioxyd, Uranoxydul, schwarzes Uranoxyd, UO_2, bildet je nach dem Darstellungsverfahren glänzend schwarze Würfel, eisengraue Nadeln oder ein braunes pyrophorisches Pulver. *Schmelzp.* 2176° (O. RUFF und O. GOECKE, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1459 [1911]); D^4 10,95–11. Bei mäßigem Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom verbrennt Urandioxyd zu U_3O_8. Mit Chlor vereinigt es sich zu UO_2Cl_2; mit Kohle zusammen im Chlorstrom geglüht, liefert es Urantetrachlorid. Es bildet mit Säuren grüne Uranosalze, z. B. Uranosulfat, $U(SO_4)_2+8\,H_2O$. Man erhält Urandioxyd aus U_3O_8 durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, durch Glühen mit Ammonchlorid zusammen, durch Glühen mit Oxalsäure, aus Urantrioxyd durch Reduktion mit Wasserstoff, aus Natriumuranat durch Glühen mit 4 Tl. geschmolzenem Magnesiumchlorid (K. A. HOFMANN und K. HÖSCHELE, *B.* **48**, 20 [1915]). Am zweckmäßigsten ist aber die Reduktion von Natriumdiuranat durch Glühen mit Kohle. Sie wird in den Denver Anlagen des National-Radiuminstituts in folgender Weise ausgeführt (CH. L. PARSONS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **9**, 466 [1917]).

Ein Stahlgußtiegel von 19 Zoll Tiefe, 16 Zoll Weite und 3/4 Zoll Wandstärke wird mit einer Mischung von 35 Tl. Salz, 20 Tl. Natriumdiuranat und 1 Tl. grob gemahlener Holzkohle beschickt und in einem Tiegelschmelzofen mit einem Ölbrenner erhitzt. Bei Rotglut beginnt die Reduktion, indem Kohlenoxyd entweicht. Sie bleibt dann ohne äußeres Zutun in Gang, wenn von Zeit zu Zeit neues Schmelzgut eingetragen wird. Sobald kein Gas mehr entweicht, wird das Urandioxyd mit eisernen Löffeln ausgeschöpft und in eisernen Gefäßen erkalten gelassen. Man kann an einem Tage 4 Chargen bewältigen. Der Tiegel hält 30–40 Operationen aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die anhaftende Salzmasse wird mit Wasser in Lösung gebracht und etwas Eisen und Aluminium mit 5%iger Salzsäure ausgewaschen. Das erhaltene Urandioxyd ist bis 97%ig. Da das Natriumdiuranat aus Carnotit gewonnen wurde, ist es vanadinhaltig. Doch geht das Vanadin bei dem Schmelzprozeß als Natriumvanadinat in die Salzmasse über, aus der man es leicht isolieren kann.

Urandioxyd dient zur Darstellung von Ferrouran.

2. Uranoxyduloxyd, Uranouranioxyd, U_3O_8, ist der Hauptbestandteil der Uranpechblende (Uraninit). Es ist ein dunkelgrünes, oft auch völlig schwarzes Pulver; Nichtleiter der Elektrizität. *D* 7,19–7,31. Sehr beständig, verliert es erst beim Glühen an der Luft Sauerstoff. Durch Alkalimetalle, Kohle, Wasserstoff, Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. s. w. wird es bei Glühhitze zu Urandioxyd reduziert. Es löst sich nach dem Glühen nur sehr langsam und spärlich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, vollständig aber in kochender, mit sehr wenig Wasser verdünnter Schwefelsäure. Das Hydrat, auf nassem Wege dargestellt, ist ein schweres Pulver, welches sich bei Gegenwart von Alkali an der Luft zu Alkaliuranat oxydiert und sich leicht in Säuren zu Urano- und Uranylsalz, z. B. $U(SO_4)_2+8\,H_2O$ und $UO_2\cdot SO_4+3\,H_2O$, löst. Man erhält reines Uranoxyduloxyd durch Glühen von Uranylnitrat (H. MOISSAN, *Ann. Chim.* [7] **9**, 264 [1896]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **17**, 267 [1897]), durch Glühen von Uranylsulfat (OECHSNER DE CONINCK, Bl. Belgique **1901**, 222; vgl. C. ZIMMERMANN, *A.* **213**, 288 [1882]), durch Rösten von Urandioxyd u. s. w. Darstellung von reinstem Uranoxyduloxyd s. E. WILKE-DÖRFURT, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern **1**, 143 [1920]; *Chem.-Ztrlbl.* **1921**, I, 170. Nach JANDA (*Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **49**, 325; **50**, 283) erhält man reines U_3O_8 durch Glühen des ungereinigten Uranoxydammoniums und Ausziehen mit Wasser.

3. Urantrioxyd, Uranioxyd, Uranoxyd, Uransäureanhydrid, UO_3, ist ein orangegelbes Pulver, das anscheinend auch in einer roten Modifikation auftreten kann (OECHSNER DE CONINCK, Bl. Belgique **1901**, 222). Bei starkem Glühen an der

Luft geht es in Uranoxyduloxyd über, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Urandioxyd, beim Glühen mit Kohle im elektrischen Ofen in Uranmetall. Urantrioxyd hat amphoteren Charakter. Mit Säuren bildet es Uranylsalze, z. B. das Nitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ (s. u.), in denen die Gruppe UO_2 als 2wertiges Radikal auftritt. Diese Uranylsalze sind in Wasser meist löslich, u. zw. mit saurer Reaktion. Sie sind durch ausgezeichnete Absorptions- und Fluorescenzerscheinungen charakterisiert. Sowohl in fester Form wie in Lösung zeigen sie im blauen und violetten Teil des Spektrums eine Reihe von Absorptionsbanden von charakteristischer Gruppierung deren Wellenlänge in gewissen Grenzen von dem mit dem Uranyl verbundenen Anion, in höherem Grade aber von dem Lösungsmittel abhängt (K. C. JONES und W. W. STRONG, *Amer. Chem. Journ.* **43**, 37 [1910]; **45**, 1030 [1911]; **47**, 27 [1912]; H. und J. BECQUEREL und H. KAMERLINGH ONNES, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 647 [1910]). Alkalien und Ammoniak fällen pomeranzengelbe Niederschläge aus, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels; Alkalicarbonate fällen Uranylcarbonat, löslich im Überschuß des Fällungsmittels.

Die Verbindungen des Urantrioxyds mit Basen sind die Uranate. Sie entsprechen fast sämtlich der Formel $Me_2U_2O_7$, sind also den Bichromaten analog gebaut. Sie sind meist gelb gefärbt, nach dem Glühen orangegelb. Außer durch Fällung von Uranylsalzen mit überschüssigen Basen, KOH, $NaOH$, $Ba(OH)_2$, gewinnt man sie auch durch Schmelzen von Urantrioxyd mit Alkalicarbonaten.

Urantrioxyd entsteht durch Erhitzen von trockenem Uranylnitrat auf etwa 250°, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen; als Zwischenprodukt bildet sich ein Hydrat, $UO_3 + H_2O$, das man auch durch Abdampfen der alkoholischen Uranylnitratlösung gewinnen kann. Zweckmäßiger erhitzt man zur Darstellung von Urantrioxyd Ammoniumuranat, aus Uranylnitratlösung durch Ammoniak gefällt, längere Zeit auf 250° (LIENAU, Dissertation, Berlin 1898) oder Uranylammoniumcarbonat auf 300° (O. BRUNCK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **10**, 246 [1895]).

Urantrioxyd dient zur Herstellung von Farbglasuren (Bd. **IV**, 418), keramischen Farben (Bd. **IV**, 817 ff.; **VII**, 410).

Von den Salzen des Urantrioxyds seien erwähnt:

Natriumdiuranat, $Na_2U_2O_7$. Es ist mit 6 H_2O Krystallwasser lichtgelb, wasserfrei orangegelb gefärbt. Beim Erhitzen färbt sich das wasserfreie Salz dunkelrot, um beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst verdünnter Essigsäure. Darstellung s. S. 246. Natriumdiuranat ist als Urangelb, Uranlichtgelb, Urangelborange, Uranoxydnatron u. s. w. im Handel. Der Gehalt der einzelnen Nuancen an U_3O_8 ist verschieden, z. B. Lichtgelb I, 80–82%, Lichtgelb II, 71–73%, Orange 79–81%, Hochorange 84–85%. Es dient vorzugsweise zur Herstellung gelben und gelbgrün fluorescierenden Glases. Das als Annagelb bekannte Glas gewinnt man z. B. durch Verschmelzen von 62,37 Tl. Sand, 3,11 Tl. Pottasche, 23,13 Tl. Soda, 9,35 Tl. Kalk, 1,24 Tl. Kalisalpeter, 0,62 Tl. Uranoxydnatron, 0,18 Tl. Antimonoxyd (*Sprechsaal* **1890**, 178; **1912**, 451). Das grüngelb fluorescierende Anna- oder Eleonorengrün erhält man durch Verschmelzen von 100 *kg* Sand, 18 *kg* Soda, 16 *kg* Pottasche, 3 *kg* Salpeter, 15 *kg* Kalkspat, 2 *kg* Mennige, 1 *kg* Kaliumbichromat, 0,6 *kg* Uranoxyd (-natron) (*Sprechsaal* **1912**, 638). Über Glasuren mit Natriumdiuranat s. auch *Chem. Ztrlbl.* **1921**, II, 633; RIDDLE, Trans. Amer. Ceram. Soc. **8**, 210 [1906]; MINTON, ebenda **9**, 771 [1907].

Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$, s. Bd. **IV**, 680. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 7,694 *g*. Die Lösung ist im Dunkeln beständig, wird aber am Licht schnell reduziert.

Uranylnatriumcarbonat, $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$, ist ein gelbes Krystallpulver, das sich bei Glühhitze unter Abgabe von Kohlendioxyd lichtziegelrot färbt und bei Rotglühhitze erneut Kohlendioxyd abgibt. Langsam löslich im Wasser. Man erhält

das Salz durch Fällung eines Uranylsalzes mit Natriumcarbonat und Lösen des Uranylcarbonats in überschüssiger Sodalösung (s. S. 247; ANTHON, *Dinglers polytechn. Journ.* **156**, 207, 288). Darstellung aus Carnotit s. H. M. PLUM, *Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, 1797 [1915].

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, das am meisten verwendete Uransalz des Handels, bildet zitronengelbe, schwach grünstichige Säulen oder Tafeln, welche gelbgrüne Fluorescenz zeigen, zerfließlich an feuchter, verwitternd an trockener Luft. Schmilzt bei 60,2° in seinem Krystallwasser zu einer bei 118° siedenden Flüssigkeit und gibt bei etwa 255° nitrose Gase ab, schließlich U_3O_8 und $UO_3 + H_2O$ hinterlassend (P. LABEAU, *Compt. rend. Acad. Sciences* **154**, 1612 [1912]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **11**, 737 [1912]). Es ist triboluminescent (W. EICHHORN, *Chem.-Ztg.* **38**, 139 [1914]; J. A. SIEMSSEN, ebenda **43**, 267 [1914]). Bei 0° lösen sich 63,01%, bei 12,3° 67,36%, bei 45,2° 82,96%, bei 71,8° 86,23% (A. WASILJEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **42**, 570 [1910]). Das Salz löst sich ferner in 16 Tl. Methylalkohol bei etwa 10–11°, in 18,4 Tl. Essigester sowie in etwa 16 Tl. Äther. Die ätherische Lösung zersetzt sich im Sonnenlicht; die alkoholische zerfällt schon bei 38° unter lebhafter Selbsterwärmung. Der wässerigen Lösung kann durch etwas Salzsäure oder Eisessig größere Beständigkeit verliehen werden. Wiederholt hat man eine lebhafte, explosionsartige Zersetzung des Uranylnitrats beobachtet, eine Erscheinung, die noch keine allseitig anerkannte Erklärung gefunden hat, aber wohl auf Anwesenheit von geringen Mengen Äther zurückzuführen ist, der manchmal zur Reinigung des Produkts dient. Wahrscheinlich handelt es sich um einen teilweisen Ersatz des Krystallwassers durch Äther und niedere Stickoxyde (L. ANDREWS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **34**, 1686 [1910]; W. N. IWANOW, *Chem.-Ztg.* **36**, 297, 499 [1912]; A. MÜLLER, ebenda **40**, 38 [1916]; **41**, 439 [1917]; J. A. SIEMSSEN, ebenda **43**, 267 [1919]).

Darstellung. Reines Uranylnitrat erhält man leicht durch Lösen eines Uranoxyds (UO_2, UO_3, U_3O_8, U_2O_5) in Salpetersäure. Man kann das Produkt durch Lösen in Äther reinigen, was schon PÉLIGOT empfohlen hat (T. ALOY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 551 [1901]; vgl. F. JANDA, *Chem. Ztrlbl.* **1901**, II, 266). Im allgemeinen genügt zur Reindarstellung mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser. Die direkte Darstellung aus Pechblende wurde schon S. 247 erwähnt. Das Handelspräparat enthält oft etwas Alkali und andere Verunreinigungen (F. GIOLITTI und G. TAVANTI, *Gazz. Chim. Ital.* **38**, II, 239 [1908]).

Verwendung. Zur Darstellung vieler anderer Uranverbindungen, für Scharffeuerfarben auf Porzellan (Bd. **IV**, 837), für Uranlüster (Bd. **VII**, 410; R. KASPER, Mitt. d. k. k. Techn. Gewerbe-Mus. Wien **1882**, 186), in der Photographie für Uranylsilbernitratbilder (A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, *Moniteur* [4] **19**, 101 [1905]; *D. R. P.* 255 837) und zur Verstärkung des Silberbildes (Bd. **VIII**, 417; Technische Rundschau **1912**, 699), für Leuchtfarben (Bd. **VII**, 313), zur analytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Uranylorthophosphat, $UO_2 \cdot HPO_4 + 4\,H_2O = 2\,UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9\,H_2O$. Gelbe, ins Grünliche spielende Krusten oder Täfelchen, unlöslich in Wasser, die bei 100° 12,8%, beim Glühen den Rest des Krystallwassers abgeben. Man erhält das Salz, indem man zu Uranylacetat Phosphorsäurelösung gibt, solange noch ein Niederschlag entsteht, oder indem man Uranylnitrat mit Mononatriumphosphat umsetzt. Bei Gegenwart von Ammonacetat u. s. w. fällt Uranylammoniumphosphat quantitativ aus, eine viel benutzte Reaktion zur Phosphattitration mit Kaliumferrocyanid als Indicator.

Uranylsulfat, $UO_2 \cdot SO_4 + 3\,H_2O$. Gelblichgrüne Krystalle, $D^{16,5}$ 3,280. Verwittert langsam an der Luft, gibt zwischen 110° und 115° 2 *Mol.* Wasser ab. Oberhalb 175° erhält man das wasserfreie Salz.

Analytisches. Nachweis. Mit Phosphorsalz gibt Urantrioxyd in der reduzierenden Lötrohrflamme ein grünes Glas, in der oxydierenden Flamme ein in der Hitze gelbes, in der Kälte

blaßgrünlichgelbes Glas. Schwach saure Uranylsalzlösung färbt Curcumapapier braun. Ein größerer Überschuß von Essigsäure sowie freie Mineralsäuren verhindern das Eintreten der Färbung. Sie geht durch Betupfen mit Sodalösung in Violettschwarz über. Uranylsalze werden durch Alkalien, Ammoniak und Soda gefällt. Die gelben, amorphen Niederschläge lösen sich in Ammon- oder Natriumcarbonatlösung zu komplexen Doppelsalzen. Orthophosphate erzeugen in Uranylacetat- oder -nitratlösung nach Zusatz von Alkaliacetat einen gelblichweißen, schleimigen Niederschlag, der sämtliche Phosphorsäure enthält und sich nicht mit Kaliumferrocyanid braunrot färbt. Diese Färbung tritt erst bei Gegenwart von überschüssigem Uransalz auf. Sie beruht auf der Bildung von Uranylferrocyanid. Schwefelammon fällt aus Uranylsalzen braunes Uranylsulfid, UO_2S, aus, in Ammoncarbonat löslich. Reduktionsmittel führen die gelben Uranylsalze in grüne Uranosalze über, die sich an der Luft schnell wieder zu ersteren oxydieren. Eine uranhaltige, von Vanadin freie, essigsaure Lösung gibt mit Ferrocyanid rotbraune Färbung bzw. Niederschlag. Mit H_2O_2 entsteht in alkalischer Lösung eine intensiv orange Färbung. Colorimetrischer Nachweis und Bestimmung durch Tannin, Gallus- oder Resorcylsäure s. DAS-GUPTA, Journ. Indian chem. Soc. **6**, 763 [1929]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1504.

Quantitative Bestimmung. Uran wird gewichtsanalytisch meist als Uranhydroxyd gefällt, das man durch Glühen bei Luftzutritt in U_3O_8 überführt und als solches wägt: $U_3O_8 \times 0{,}8482 = U$ Der Gehalt der Erze wird meist nach Prozenten U_3O_8 angegeben. Sehr praktisch ist die maßanalytische Bestimmung von Uranylsalzen. Man reduziert ihre Lösung mit Zink, das zweckmäßig amalgamiert oder verkupfert ist, und titriert dann mit Permanganatlösung. Hierbei nehmen 119,25 Tl. Uran ebensoviel Sauerstoff auf wie 55,85 Tl. Eisen. Der Eisentiter, multipliziert mit 2,135, ist gleich dem vorhandenen Uran, multipliziert mit 2,5173 gleich Uranouranioxyd.

In der Pechblende wird für technische Zwecke das Uran nach PATERA als Natriumdiuranat bestimmt (s. auch o.). Man löst 1—5 *g* gepulverte Substanz durch längeres Erhitzen in einem geringen Überschuß von Salpetersäure (1,2) auf, verdünnt, übersättigt mit Sodalösung, kocht kurze Zeit und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Uran und nur Spuren fremder Metalle. Man neutralisiert es mit Salzsäure, verjagt Kohlendioxyd durch Kochen und fällt mit Natronlauge orangefarbenes Natriumdiuranat aus, das man mit wenig heißem Wasser wäscht, trocknet und nochmals wäscht. Seine Reinheit wird zweckmäßig nach der Reduktion durch Titration mit Permanganat, wie oben angegeben, kontrolliert. 100 Tl. $Na_2U_3O_7$ entsprechen 88,55 Tl. U_3O_8 oder 75,11 Tl. *U*. Weitere Verfahren s. BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II, Berlin 193.

Das Urangelb des Handels wird nach seinem Aussehen im Vergleich zu notorisch guten Mustern beurteilt. Es soll sich in Salzsäure ohne Rückstand lösen. Wird die klare Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoncarbonat übersättigt und gelinde erwärmt, so soll keine Trübung entstehen. Ein Tropfen Ammonsulfidlösung darf in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen.

Literatur: G. HAAS und A. J. KIESER in GMELIN-KRAUTS Handbuch der organischen Chemie. Bd. III, 1, Heidelberg 1912. — R. J. MEYER im Handbuch der anorganischen Chemie von R. ABEGG und FR. AUERBACH. IV. Bd. I, 2. Leipzig 1921. S. 835. *W. Siegel (G. Cohn).*

Uranin (*Merck*). A *konz.* (*I. G.*, *Sandoz*). Natriumsalz des Fluoresceins (Bd. V, 402). Rotes, in Wasser mit gelblicher Fluorescenz sich lösendes Pulver. Dient zur Nierenfunktionsprüfung sowie zum Erkennen unterirdischer Wasserläufe. *Dohrn.*

Urethan, Carbamidsäureäthylester, $NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bildet salzig schmeckende Blättchen vom *Schmelzp.* 48,5°; *Kp* 184°. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol. Man gewinnt die Verbindung durch Erhitzen von Harnstoff mit Alkohol unter Druck (*B.* **4**, 267) oder durch Erwärmen von Harnstoffnitrat mit 5 Tl. Alkohol unter Zusatz von 1 *Mol.* Natriumnitrit auf dem Wasserbade (ANDREOCCI, *B.* **25**, Ref. 639 [1912]). Urethan wird als völlig unschädliches Schlafmittel (2—4 *g*) sowie als Sedativum angewendet. Es dient ferner zum Aufbau von Alizaringeranol, Calmonal (Bd. **III**, 60), Cibalgin (Bd. **III**, 437), Diäthylbarbitursäure (Bd. **III**, 656).

Verwandte Verbindungen mit gleicher physiologischer Wirkung, die als Heilmittel Verwendung fanden, sind. Hedonal, d. i. der Carbamidsäuremethylpropylester, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)C_3H_7$, das Aponal, d. i. der Ester des Amylenhydrats, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$, und das Aleudrin, d. i. der Ester des α · α-Dichlorisopropylalkohols, $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl)_2$, (Bd. **I**, 189). Euphorin, Phenylurethan, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, erhalten durch Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlensäureäthylester, ist ein Antipyreticum. *F. Ullmann (G. Cohn).*

Urgon (URGON, G. M. B. H., München) enthält Methylsalicylat, Zinkoxyd, Formaldehyd, Stärke, Glycerin. Zur äußerlichen Anwendung bei Ekzemen, Schweiß und Rheumatismus.

Urobenyl (Dr. R. und Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.), laut Angabe Benzylhexamethylentetramin. Leicht lösliches Pulver zu Blasenspülungen als Harndesinficiens; Tabletten zu 0,25 *g* und 0,4 *g*. *Dohrn.*

Uronovan (HEYL & Co., A.-G., Berlin). Methylendiphosphorsaures Hexamethylentetramin. Weißes, krystallinisches, leicht lösliches Pulver als Harndesinficiens; Tabletten zu 0,5 *g*.

Uroselectan (SCHERING-KAHLBAUM A.-G.). Natriumsalz der 5-Jod-2-pyridon-N-essigsäure. Herstellung nach *D. R. P.* 506425, indem 5-Jod-2-pyridon-natrium mit Chloressigsäure in wässeriger Lösung umgesetzt wird. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisiert und schmilzt bei 235°; zersetzt sich bei 243°. 30 *g* des Natriumsalzes werden in 100 cm^3 Wasser gelöst und finden als Kontrastmittel zur intravenösen Darstellung der Nieren- und Harnwege Verwendung.

J—(ring, N)=O, N—$CH_2 \cdot CO_2Na$

Uroselectan B (Formel s. Bd. VIII, 577) ist neutrales Natriumsalz der 3,5-Dijod-4-pyridon-N-methyl-2,6-dicarbonsäure (N-Methyl-3,5-dijod-chelidamsäure), hergestellt nach *D. P. a* Sch. 25730, indem Dijodchelidamsäure in alkalischer Lösung mit Methylsulfat behandelt wird. Die Säure zersetzt sich bei 174° unter Abspaltung von Kohlensäure. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther. Die gebrauchsfertige Lösung enthält in 20 cm^3 15 *g* des Dinatriumsalzes. Anwendung wie oben. *Dohrn.*

Urotropin s. Bd. VI, 136.

Ursole (*I. G.*) sind Pelzfarbstoffe vom Charakter der Furreine (Bd. V, 447). Ursol D ist p-Phenylendiamin, GG ist o-Aminophenol, P ist salzsaures p-Aminophenol (P-Base). Neuere Marken sind: DS, EG, ER, G, 3 GA, 3 GN, 4 G, 4 GL, 4 R feucht Pulver, SLA. Ursolblaugrau O; Ursolbraun PR, PY, RR, SO; Ursolgrau B und R, 1908; AL, 1912; DMG, G; Ursololiv GM. *Ristenpart.*

Urtiarsyl (B. HADRA, Berlin). Lösung von arseniger Säure und Ameisensäure. Anwendung subcutan bei Gicht.

Uzara (UZARA, G. M. B. H., Melsungen). Extrakt aus einer südafrikanischen Wurzel, enthaltend vermutlich Bitterstoffe und Glucoside. Anwendung bei Diarrhöen sowie Spasmen von Magen, Darm, Bronchien, Uterus. 4%ige wässerig-alkoholische Lösung; auch Uzara-Suppositorien. *Dohrn.*

V

Vaccinen oder spezifische Impfstoffe sind Stoffe, die bei ihrer Einverleibung in lebende, gesunde Organismen den letzteren einen Schutz gegen Infektionen oder Intoxikationen zu verleihen vermögen, oder die bei bereits erkrankten Menschen oder Tieren die Bildung von spezifischen Immun- oder Abwehrstoffen beschleunigen und vermehren können.

Der Ausdruck „Vaccine" bezeichnete ursprünglich nur die vom Rinde stammende Lymphe gegen Pocken (s. unten). Von PASTEUR wurde er aber auch auf die von ihm zur Schutzimpfung angewandten Präparate aus lebenden Bakterien übertragen. Es wäre also richtiger, nur dann von Vaccinen zu sprechen, wenn es sich um lebende, wenn auch abgeschwächte Erreger handelt. Alle übrigen zur Immunisierung dienenden Präparate sind besser als Impfstoffe zu bezeichnen.

Vaccinen im eigentlichen Sinne sind stets spezifische Antigene, d. h. sie sind befähigt, Antistoffe zu erzeugen, die zu einer Immunität führen. Dem Organismus des geimpften Menschen oder Tieres fällt dabei Tätigkeit der Bildung der betreffenden Immunstoffe selbst zu. Nach EHRLICH nennt man daher die durch Überstehen einer Infektions- oder Intoxikationskrankheit oder durch künstliche Immunisierung mit Hilfe von Impfstoffen erworbene Immunität aktiv, im Gegensatze zu der passiven Immunisierung, die durch Serumprophylaxe oder Serumtherapie (s. Bd. IX, 410) erzeugt wird.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß auch leichte Infektionen und Intoxikationen, sofern der Körper mit einer Reaktion darauf geantwortet hat, einen ebenso vollständigen Schutz gegen weitere Schädigungen der gleichen Art gewähren können wie das Überstehen einer schweren Erkrankung. In richtiger Erkenntnis dieser Tatsache war das Bestreben der Heilkunde schon zu einer Zeit, in der man von spezifischen belebten Infektionserregern noch nichts wußte, darauf gerichtet, durch künstlich herbeigeführte leichte Infektionen Schutz gegen eine schwere Erkrankung der gleichen Art zu erreichen. Eine derartig gewollte, leichte Erkrankung kann dadurch erzielt werden, daß man das krankmachende Agens vor der Verimpfung durch geeignete Maßnahmen in seiner Wirkung abschwächt oder in sehr geringen Mengen dem Körper einverleibt oder ihm auf einem Wege zuführt, der von dem natürlichen Infektionsmodus abweicht.

Die Schutzimpfung kann daher erfolgen mit: 1. lebenden, künstlich abgeschwächten Krankheitserregern; 2. abgetöteten Krankheitserregern; 3. lebenden, vollvirulenten Krankheitserregern; 4. lebenden, vollvirulenten Krankheitserregern in Verbindung mit Heilserum (Simultanmethode); 5. Bakterienextrakten; 6. Stoffwechselprodukten (Toxinen von Bakterien); 7. Extrakten von giftigen Eiweißsubstanzen.

Das älteste und bekannteste Beispiel einer Schutzimpfung ist die Vaccination gegen Pocken. Die Abschwächung der Erreger wird bei diesem Verfahren durch Passage durch einen Organismus, der gegen Pocken weniger empfänglich als der Mensch ist, erzielt. Der Ausdruck „Vaccine" ist abgeleitet von vaccina = Kuhpocke (vacca = Kuh). Dieser Bedeutung entsprechend verstand man ursprünglich unter Vaccine den Inhalt von Kuhpocken, der zum Schutz gegen Pocken (Variola) Menschen eingeimpft wurde. Die Impfung mit Vaccine wird als Vaccination bezeichnet, während mit Variolation oder Inokulation die Übertragung von Bläscheninhalt von an Pocken leicht erkrankten Menschen durch Einreiben oder Einimpfen auf gegen Pocken zu schützende gesunde Menschen bezeichnet wurde, wobei die so übertragenen Pocken in der Regel leicht verliefen und dabei doch einen lange anhaltenden Schutz gegen die Krankheit, eine Immunität, verursachten. Dieses Impfschutzverfahren durch Inokulation war in China, Persien, Arabien und anderen

orientalischen Ländern schon seit Jahrhunderten bekannt, während es in England, und damit in Europa, erst zu Anfang des 18. Jahrhunderts durch LADY MONTAGUE, die ihren Sohn 1718 in Griechenland inokulieren ließ, allgemein Eingang fand. Den Vorteilen der Variolation standen aber auch schwere Nachteile gegenüber, da die Impfpocken keineswegs immer den gewünschten leichten, sondern nicht selten auch einen schweren, ja sogar tödlichen Verlauf nahmen, und da die Inokulierten eine gefährliche Quelle für die Weiterverbreitung der Pocken darstellten. Aus den angeführten Gründen kam die Variolation im Laufe des 18. Jahrhunderts allmählich wieder außer Übung. Nun war schon in verschiedenen Gegenden, so von BÖSE 1769 in Holstein und PLETT zu Hasselburg in Holstein 1791 und auch an anderen Orten, namentlich auch in England, die Beobachtung gemacht worden, daß Personen, die sich bei dem Melken von Kühen mit Kuhpocken am Euter sog. Melkerknoten an den Händen zugezogen hatten, niemals an Menschenpocken erkrankten. Dem englischen Landarzt ED. JENNER gebührt das Verdienst, die bereits vereinzelt gemachten Beobachtungen in ihrer ganzen Tragweite erkannt, durch systematische Versuche erweitert und wissenschaftlich erhärtet zu haben. Als JENNER 1798 seine Versuche und Erfahrungen bekanntgegeben hatte, wurde die Richtigkeit seiner Beobachtungen von allen Seiten bestätigt, indem bei mit Kuhpockenlymphe „vaccinierten" Personen Inokulationen nicht angingen und auch eine vollkommene Immunität gegen Pocken bei natürlicher Übertragungsweise bestand.

Die Erfolge der Pockenschutzimpfung nach dem JENNERschen Verfahren zeigten sich in einer starken Abnahme der Pocken so deutlich, daß bereits im Anfang des 19. Jahrhunderts von den meisten europäischen Staaten Impfanstalten zur Gewinnung von Kuhpockenlymphe errichtet wurden. Schon 1807 führten Bayern und Hessen, 1815 Baden die Impfpflicht für Kinder auf dem Gesetzeswege ein.

Da mit dem Rückgang der Menschenpocken auch die Kuhpocken immer seltener wurden und damit die Beschaffung von Kuhpockenlymphe auf immer größere Schwierigkeiten stieß, erfolgte die Impfung von Arm zu Arm mit sog. humanisierter Lymphe. Die Nachteile dieses Verfahrens bestanden darin, daß aus den wenigen Impfpusteln auch nur wenig Lymphe zu erhalten war und daß bei der Impfung von Mensch zu Mensch stets mit der Gefahr der Übertragung von Krankheiten, insbesondere von Syphilis, zu rechnen ist.

Zur Gewinnung der Lymphe werden daher heute ausschließlich Tiere, u. zw. Kälber oder Jungrinder, benutzt, indem man den Impfstoff in die rasierte und gut gereinigte Bauchhaut und zarte Haut der Innenseite der Oberschenkel durch Scarificationen einbringt. Nachdem sich die Pusteln voll entwickelt haben, werden sie durch Abschaben entleert; die so gewonnene Lymphe wird mit wässerigem Glycerin versetzt (Glycerinlymphe). Der Glycerinzusatz bewirkt eine starke Verminderung der in der Lymphe regelmäßig vorhandenen, jedoch meist harmlosen Fremdkeime, deren Beimengung zu der Lymphe entsprechend der Art ihrer Gewinnung nicht zu vermeiden ist. Eine Schädigung der Wirksamkeit des in der Lymphe vorhandenen Erregers findet durch das Glycerin nur in geringem Maße statt, so daß die Glycerinlymphe bei kühler und dunkler Aufbewahrung mindestens 3 Monate verwendbar bleibt. Auch durch scharfes Trocknen und Aufbewahren in evakuierten Glasröhrchen kann die Wirksamkeit der Lymphe für längere Zeit erhalten werden. Derartige Trockenlymphe ist besonders für die tropischen Länder von größtem Wert, da die feuchte Lymphe bei höherer Temperatur sehr schnell ihre Wirksamkeit einbüßt. Da bei ständiger Fortzüchtung von Tier zu Tier die Lymphe sich in ihrer Wirkung beim Menschen abschwächt, werden von Zeit zu Zeit wieder Impfungen mit Lymphe aus menschlichen Impfpocken auf das Rind eingeschaltet. Der auf diese Weise vom Rind erhaltene Impfstoff wird als „Retrovaccine" bezeichnet.

Man hatte früher angenommen, daß die Kuhpocken zwar mit den Menschenpocken nahe verwandt, aber doch eine Krankheit sui generis darstellten und daß

durch das Überstehen einer Krankheit (Kuhpocken) ein Schutz, eine Immunität gegen eine andere, wenn auch nahestehende (Menschenpocken) erworben würde. Heute steht es aber fest, daß der vom Rind gewonnene Impfstoff die Erreger der echten Menschenpocken enthält, daß er aber durch die Tierpassage für den Menschen dauernd so weit abgeschwächt ist, daß er bei diesem nur eine leichte Erkrankung hervorzurufen vermag, die aber doch zu einer vollen Immunität führt. Im Gegensatze zu dem Schutz, der durch das Überstehen der auf natürlicher Ansteckung erworbenen Pocken entstanden ist und der über das ganze Leben anhält, klingt die Immunität durch Vaccination nach einer Reihe von Jahren wieder ab, so daß, um einen vollen Schutz dauernd aufrechtzuerhalten, die Impfung nach 10 oder bei besonderer Gefährdung bereits nach 5 Jahren wiederholt werden muß. Eine derartige Wiederimpfung ist daher in allen Staaten mit guten Impfgesetzen obligatorisch.

In Deutschland ist die allgemeine obligatorische Schutzimpfung und Wiederimpfung der Bevölkerung durch das Reichsimpfgesetz von 8. April 1874 eingeführt und durch wiederholte Beschlüsse des Bundesrates ergänzt worden. Auch die Herstellung der Tierlymphe in unter staatlicher Aufsicht stehenden Anstalten ist bis ins einzelste gesetzlich geregelt, so daß alle Gewähr geboten ist, daß nur ein wirksamer und unschädlicher Impfstoff zur Anwendung kommt. Die Erfolge der Schutzpockenimpfung, wie sie das Impfgesetz vorschreibt, sind für jeden Unvoreingenommenen so über jeden Zweifel erhaben, daß es unnötig erscheint, an dieser Stelle näher darauf einzugehen.

Schutz- und Heilimpfungen bei Tuberkulose. Bald nachdem R. Koch die Ätiologie der Tuberkulose in allen Punkten klargestellt hatte, wandte er sich der Bekämpfung der Tuberkulose durch spezifische, aus Tuberkelbacillen gewonnene Impfstoffe zu, die als Tuberkuline bezeichnet werden. Das Alttuberkulin (T. A.) Kochs wird in der Weise gewonnen, daß Tuberkelbacillen auf Glycerinbouillon 6—8 Wochen gezüchtet und darauf diese Kulturen in strömendem Dampf abgetötet werden. Bei 70° werden die Kulturen auf $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und die Bacillenleiber durch keimdichte Porzellankerzen abfiltriert. Die klare Flüssigkeit wird zur Konservierung mit 0,5% Phenol versetzt. Um alle resorbierbaren Leibessubstanzen der Tuberkelbacillen einverleiben zu können, stellte R. Koch später das Neutuberkulin (T. R.) her. Dieses wird in der Weise hergestellt, daß die Bacillenmassen einer Glycerinbouillonkultur scharf getrocknet und darauf in Kugelmühlen zu einem amorphen Pulver zermahlen werden. Durch Extraktion mit Wasser werden alle löslichen Bestandteile aus dem Pulver entfernt und der Rückstand mit Glycerinwasser fein emulgiert. Ein weiteres Präparat, das sämtliche Bausteine der Tuberkelbacillen enthält, ist die Tuberkelbacillenemulsion Kochs. Die Bacillen werden zerrieben, in Glycerinwasser aufgeschwemmt und durch Schütteln zu einer feinen Emulsion verarbeitet, in der durch einen Zusatz von 1% Phenol alle lebenden Bacillen abgetötet werden. Als letztes Tuberkulinpräparat stellte R. Koch endlich noch ein albumosefreies Tuberkulin her, um die unter Umständen Fieber erregende Wirkung der aus der Bouillon stammenden Albumosen auszuschalten. Dieses Präparat wird in der gleichen Weise hergestellt wie das Alttuberkulin, nur daß die Züchtung der Bacillen nicht auf Fleischwasser-Glycerinbouillon, sondern auf einer synthetisch hergestellten Nährflüssigkeit erfolgt, die Asparagin als Stickstoffquelle enthält. In der Folgezeit wurde von anderen Forschern noch eine große Zahl Tuberkulinpräparate angegeben, die aber hier übergangen werden können, weil sie keine bessere Wirkung als die Kochschen Tuberkuline zeigen.

Die übertrieben großen Hoffnungen, in dem Tuberkulin ein sicher wirkendes Heilmittel gegen Tuberkulose in Händen zu haben, sind nicht in Erfüllung gegangen, wenn es sich auch gezeigt hat, daß das Tuberkulin bei richtiger Anwendung im Verein mit anderen Maßnahmen therapeutisch wertvoll sein kann. Seine vorzüglichste Bedeutung liegt aber heute in der Anwendung zu diagnostischen Zwecken. Wie Koch feststellte, ist das Tuberkulin, einem gesunden Körper einverleibt, auch in verhältnismäßig hohen Dosen ungiftig. Bei tuberkulös infizierten Menschen und

Tieren bewirkt das Präparat dagegen typische lokale und allgemeine Reaktionen. So tötet z. B. 0,1 *cm*³ eines wirksamen Tuberkulins, subcutan injiziert, ein vor 4 Wochen tuberkulös infiziertes Meerschweinchen mit Sicherheit innerhalb von 24^h unter dem typischen Bild des Tuberkulintodes. Als Diagnosticum beim Menschen wird das Tuberkulin in der Weise angewandt, daß 0,1—1 *mg* subcutan eingespritzt werden. Gesunde Individuen reagieren auf die Einspritzung in keiner Weise; bei tuberkulös Infizierten treten dagegen ausgesprochene Reaktionen auf, die sich in lokaler Reaktion an der Impfstelle, Abgeschlagenheit, Gliederschmerzen und Temperatursteigerung bemerkbar machen. In den tuberkulösen Herden kommt es zu einer akuten Entzündung (Herdreaktion). Die Tuberkulinreaktion ist durchaus spezifisch, d. h. sie tritt nur auf, wenn eine tuberkulöse Infektion vorhanden ist; sie fehlt bei Gesunden und an anderen Krankheiten Leidenden.

Zu diagnostischen Zwecken wird Tuberkulin außer subcutan auch vielfach noch in anderer Weise angewandt, um die allgemeinen und Herdreaktionen zu vermeiden und nur örtliche Reaktionen entstehen zu lassen. Nach ESCHERICH wird $^1/_{10}$ *cm*³ mit einer feinen Kanüle in die Epidermis so eingespritzt, daß eine Quaddel entsteht. Bei dieser Stichreaktion rötet sich bei positivem Ausfall der Reaktion der Stichkanal, der anschwillt. Bei der cutanen Impfung nach v. PIRQUET wird unverdünntes Alttuberkulin in scarifizierte Stellen der Haut eingerieben. Positive Reaktionen werden durch entzündliche Rötung und Schwellung der Impfstelle angezeigt. Zur percutanen Probe nach MORO reibt man eine aus Lanolin und Alttuberkulin bestehende Salbe in die unverletzte Haut ein. Wenn Tuberkulose vorliegt, entstehen knötchenförmige, papulöse Efflorescenzen. Bei der conjunctivalen Methode von WOLFF-EISNER und CALMETTE werden 1—2 Tropfen einer 1%igen Alttuberkulinlösung in den Bindehautsack des einen Auges eingetropft. Positive Reaktionen sind an einer entzündlichen Reizung der Conjunctiva des behandelten Auges zu erkennen. Von den beschriebenen Methoden leistet besonders die cutane Probe nach v. PIRQUET zur Erkennung einer tuberkulösen Infektion im Kindesalter gute Dienste, kann aber die subcutane Anwendung des Tuberkulins, vor allem bei Erwachsenen, nicht vollständig ersetzen. Die Tuberkulineinträufelung in das Auge wird bei Menschen nur noch wenig angewandt, da sie nicht ganz unbedenklich ist; sie findet dagegen in der Veterinärmedizin ausgedehnte Verwendung.

Zusammenfassend ist über die Bedeutung des Tuberkulins zu sagen, daß es in beschränktem Maße in der Therapie wertvoll sein kann, daß aber sein Hauptanwendungsgebiet in der Diagnostik liegt. Zur prophylaktischen Impfung, d. h. zur Erzielung einer aktiven Immunität gegen Tuberkulose, hat sich das Tuberkulin als nicht brauchbar erwiesen, wie es bisher überhaupt nicht gelungen ist, mit abgetöteten Tuberkelbacillen oder ihren Bestandteilen Schutz gegen eine Infektion mit Tuberkulose herbeizuführen. Man ist vielmehr zu der Erkenntnis gekommen, daß es bei der Tuberkulose, ebenso wie bei manchen anderen Krankheiten, z. B. bei der Syphilis, keine antitoxische Immunität gibt, sondern nur eine sog. Infektionsimmunität, die nur so lange besteht, als lebende Krankheitserreger, wenn auch nur in latentem Zustande, im Körper vorhanden sind. Von dieser Tatsache ausgehend, versuchte man durch Einverleibung lebender, aber für die betreffende Art wenig virulenter Erreger eine derartige Infektionsimmunität zu erzeugen. Nachdem R. KOCH festgestellt hatte, daß die häufigste und für die Verbreitung wichtigste Form der Tuberkulose des Menschen, die Lungentuberkulose, überwiegend durch einen anderen Typus der Tuberkelbacillen hervorgerufen wird als die Tuberkulose des Rindes und daß dieser Typus humanus beim Rinde nur lokale Prozesse, aber keine allgemeine, progrediente Tuberkulose hervorzurufen vermag, versuchten v. BEHRING sowie R. KOCH und seine Mitarbeiter SCHÜTZ, NEUFELD und MIESSNER, mit lebenden, von Menschen stammenden Tuberkelbacillen Kälber gegen Perlsucht zu immunisieren. v. BEHRING bezeichnete seinen Impfstoff als Bovovaccin

und seine Impfmethode als Jennerisation, während das KOCHsche Präparat als Tauruman bekannt wurde. Beide Impfverfahren werden heute kaum noch angewandt. Es läßt sich bei mit diesen Impfstoffen vorbehandelten Rindern wohl eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen eine künstliche Infektion nachweisen, die aber nicht von langer Dauer ist. Für die Praxis erscheint das Verfahren auch deshalb zu gefährlich, weil die einverleibten Tuberkelbacillen sich lange Zeit in dem Körper des Rindes lebend erhalten und unter Umständen mit der Milch der Kühe ausgeschieden werden können.

Auch das von CALMETTE empfohlene Verfahren, tuberkulosegefährdete Kinder durch Fütterung mit abgeschwächten Tuberkelbacillen zu schützen, ist an dieser Stelle zu nennen. Der von CALMETTE und seinem Mitarbeiter GUÉRIN hergestellte Impfstoff (Bac. CALMETTE-GUÉRIN = B. C. G.) besteht aus Tuberkelbacillen vom Typus bovinus, die viele Jahre lang auf Glycerin-Rindergalle-Kartoffeln fortgezüchtet sind. Durch die fortgesetzte Passage auf dem gallehaltigen Nährboden soll die ursprünglich hochvirulent gewesene Kultur so weit abgeschwächt sein, daß sie bei empfänglichen Tieren keine fortschreitende Tuberkulose mehr hervorzurufen vermag, aber doch noch antigene Eigenschaften besitzt. Das „B. C. G." wird mit Milch den Kindern durch Fütterung einverleibt, und es sind in Frankreich und in anderen Ländern nach CALMETTE bereits über $^1/_2$ Million Kinder mit diesem Verfahren behandelt worden, ohne daß irgend welche Schädigungen beobachtet worden sind. Ob die Methode wirklich keine Gefahren birgt und ebenso, ob es möglich ist, auf diese Weise eine länger dauernde Infektionsimmunität zu erzielen, muß die Zukunft lehren. Ein endgültiges Urteil über die vollständige Unschädlichkeit und Wirksamkeit des CALMETTEschen Verfahrens läßt sich z. Z. noch nicht abgeben.

Außer mit virulenten, abgeschwächten und abgetöteten Tuberkelbacillen des Typus humanus und bovinus hat man auch mit sog. Kaltblütertuberkelbacillen Schutz- und Heilversuche an Tieren und Menschen unternommen. Am bekanntesten ist die Methode von F. F. FRIEDMANN geworden, die sich lebender, säurefester Bacillen, die FRIEDMANN aus einer Schildkröte züchtete, bedient. Optimistischen Berichten in der Literatur steht das kritische Urteil der meisten Kliniker gegenüber, die dem FRIEDMANNschen Mittel jeden Heilwert bei Tuberkulose absprechen.

Auch die von L. PASTEUR eingeführte Schutzimpfung gegen Tollwut (Lyssa) beruht auf einer aktiven Immunisierung mit abgeschwächten Krankheitserregern, deren Natur auch heute noch nicht sicher bekannt ist. Nachdem PASTEUR den Nachweis erbracht hatte, daß das Virus im Gehirn und Rückenmark an Wut erkrankter Tiere lokalisiert ist, gelang es später NEGRI, im Ammonshorn des Gehirns eigenartige Zelleinschlüsse, NEGRIsche Körperchen, nachzuweisen, die ausschließlich bei Tollwut auftreten. Die NEGRIschen Körperchen können zwar nicht als die Erreger der Wut selbst angesprochen werden, sie besitzen aber hohe diagnostische Bedeutung. Die ursprüngliche von PASTEUR angegebene Methode der Schutzimpfung bestand darin, daß Kaninchen mit Gehirn von an Wut erkrankten oder gestorbenen Hunden (Straßenvirus) subdural geimpft wurden. Die Kaninchen erkrankten dann an Wut, und ihr Zentralnervensystem enthält die Erreger. Bei fortgesetzter Kaninchenpassage durch Verimpfung von Rückenmark wird die Inkubationszeit für diese Tierart immer kürzer und sinkt bis auf 6 Tage (Virus fixe). Ist dieses Stadium der Virulenz erreicht, so werden die Tiere auf der Höhe der Erkrankung getötet; das Rückenmark wird herauspräpariert und über Ätzkali getrocknet. Durch den Trocknungsprozeß wird die Virulenz durch Verringerung des Virus je nach der Dauer der Trocknung mehr oder weniger herabgesetzt. Zur Impfung beim Menschen werden an den ersten 4 Tagen der Behandlung Verreibungen von 4, 3, 2 und 1 Tag getrocknetes Mark eingespritzt und dieses Verfahren 4mal wiederholt. Neuerdings wird die Abschwächung der Virulenz nicht durch Trocknung, sondern

zuverlässiger durch Verreibung und Verdünnung des frischen Marks in Glycerin vorgenommen. Der zu behandelnde Mensch erhält im Verlauf von 3 Wochen steigende Konzentrationen dieser Verdünnungen, im ganzen etwa 90 *mg* Rückenmarksubstanz, eingespritzt. Diese Dilutionsmethode wird außer in vielen anderen Instituten auch auf der Wutschutzabteilung des Instituts für Infektionskrankheiten ROBERT KOCH in Berlin angewandt. Die Möglichkeit der aktiven Immunisierung bei Tollwut auch nach bereits erfolgter Infektion ist durch die lange Inkubationszeit bei dieser Krankheit bedingt, die zwischen 20—80 Tagen und noch mehr schwankt. Schwere und Sitz der Verletzung sind hierfür von entscheidendem Einfluß. Da der volle Impfschutz erst nach 2—2$^1/_2$ Wochen nach Beendigung der Immunisierung eintritt, so ergibt sich daraus die Wichtigkeit der möglichst frühzeitigen Behandlung. Die Erfolge der Tollwutschutzimpfung sind als außerordentlich günstig zu bezeichnen. Von 3320 Personen, die in der Berliner Wutschutzabteilung geimpft wurden, starben nur 4 = 0,12%. Die Sterblichkeit der unbehandelten menschlichen Lyssa wird sehr verschieden angegeben. Sie dürfte ungefähr 10—16% betragen.

Zur Schutzimpfung gegen Typhus, Cholera und Pest werden abgetötete Erreger der betreffenden Art subcutan injiziert. Das von PFEIFFER und KOLLE ausgearbeitete Verfahren der Schutzimpfung gegen Typhus, welches sich bereits während des südwestafrikanischen Feldzuges 1904—1907 bestens bewährt hatte, ist in dem Weltkriege von allen kriegführenden Mächten in größtem Maßstabe angewandt worden. Alle bei diesem Experiment von ungeheurem Ausmaß gemachten Erfahrungen zeigen, daß durch die Schutzimpfung die Zahl der Erkrankungen an Typhus außerordentlich herabgedrückt wurde und daß der Krankheitsverlauf bei Schutzgeimpften, wenn solche trotz Impfung erkrankten, wesentlich leichter war als bei Ungeimpften. Der Impfstoff nach PFEIFFER und KOLLE enthält in 1 cm^3 $^1/_3$ Öse Agarkulturmasse, die durch 1stündige Erhitzung auf 53—55^0 abgetötet ist. Nach der Sterilitätsprobe erhält die Aufschwemmung einen Zusatz von 0,5 cm^3 Phenol zur Konservierung. Von diesem Impfstoff werden mit 7tägigen Zwischenräumen 0,5 cm^3, 1 cm^3 und nochmals 1 cm^3 subcutan injiziert. Die Impfreaktionen örtlicher und allgemeiner Art sind, besonders nach der ersten Einspritzung, deutlich ausgesprochen, gehen aber schnell vorüber und hinterlassen keine dauernden Schädigungen. Der durch diese 3maligen Impfungen erzielte Schutz kann auf etwa 6—8 Monate angenommen werden. Besteht nach Ablauf dieser Zeit die Infektionsgefahr weiter, so muß die Impfung wiederholt werden, um den Schutz zu erhalten.

Neben der heute meist angewandten parenteralen Einverleibung von Impfstoffen hat neuerdings die orale Darreichung von abgetöteten Bakterien und Bakterienpräparaten namentlich durch die Untersuchungen von BESREDKA größere Bedeutung gewonnen. Da oral zugeführte Antigene im allgemeinen von dem Darmepithel nicht aufgenommen und durch die Verdauungssäfte unwirksam gemacht werden, versuchte BESREDKA, durch vorherige oder gleichzeitige Verabreichung von Galle eine Resorption der Antigene durch das Darmepithel zu ermöglichen. Es gelingt in der Tat auf diese Weise, gegen Infektionen, die vom Darm ihren Ausgang nehmen, so z. B. gegen Typhus und Cholera, eine Immunität zu erzeugen, die sich nicht nur, wie BESREDKA annahm, auf das Darmepithel beschränkt, sondern zur Entstehung von Antikörpern in allen Körpersäften führt. Allerdings scheint die Menge der gebildeten Antikörper bei oraler Immunisierung nicht so groß zu sein wie bei parenteraler Einverleibung der Impfstoffe und dementsprechend auch der Impfschutz nicht die gleiche Höhe zu erreichen. Immerhin liegen aus neuester Zeit Berichte über orale Immunisierung gegen Typhus in großen Massenversuchen mit recht günstigem Erfolg vor. Ein neuerer Impfstoff zur oralen Immunisierung ist von der *I. G.* als Typhoral herausgegeben worden, der ohne vorherige Sensibilisierung des Darmes mit Galle (BESREDKA) oder benzoesaurem Natrium (REITER) wirksam sein soll. In dem Typhoral sind an Stelle mit Hitze abgetöteter Bakterien

Lysate derselben enthalten, die durch Aufschließung mit Fermenten apathogener Spaltpilze gewonnen worden sind. Größere Erfahrungen über die Wirksamkeit dieses Impfstoffes liegen z. Z. noch nicht vor.

Als Vaccine gegen Cholera wurden von FERRAN und von HAFFKINE lebende Choleravibrionen subcutan injiziert. Größere praktische Bedeutung erhielt die Choleraschutzimpfung aber erst, nachdem KOLLE gezeigt hatte, daß auch durch Injektion abgetöteter Choleravibrionen die gleichen spezifischen Schutzstoffe auftreten wie bei Menschen, die Cholera überstanden haben. Der Choleraimpfstoff nach KOLLE besteht aus Agarkultur-Aufschwemmungen, in denen die Vibrionen durch 1stündige Erhitzung auf 53—54° abgetötet sind und die mit 0,5% Phenol versetzt sind. Von diesem Impfstoff werden bei der ersten Impfung 0,5 cm^3, bei der zweiten nach 5—7 Tagen vorgenommenen 1 cm^3 subcutan injiziert. Durch die Impfung erfahren die Bakteriolysine des Blutserums eine außerordentliche Zunahme, so daß meist 0,003 cm^3 Serum genügen, um ein Meerschweinchen gegen die intraperitoneale Injektion mit einer Öse virulenter Cholerakultur zu schützen. Die Dauer des Impfschutzes beim Menschen beträgt etwa 6 Monate. Die Impfung ist daher, aber nur mit einer einmaligen Injektion von 1,0 cm^3, zu wiederholen, wenn weitere Infektionsgefahr besteht. Die Reaktionen bei der Choleraschutzimpfung sind im allgemeinen noch geringer als die bei der Impfung mit Typhusvaccine. Die im Weltkriege mit der Choleraschutzimpfung erzielten Erfolge sind womöglich noch eklatanter als die mit der Typhusschutzimpfung erreichten. In hochgradig choleraverseuchten Gebieten der östlichen und südöstlichen Kriegsschauplätze blieben die gut durchgeimpften deutschen Truppen so gut wie frei von Cholera, während die Seuche bei weniger gut oder nicht geschützten Streitkräften verbündeter Staaten unter den gleichen Bedingungen schwere Opfer forderte.

Zur Schutzimpfung gegen Pest wurde von HAFFKINE ein Impfstoff angegeben, der aus älteren durch Hitze abgetöteten Bouillonkulturen von Pestbakterien stammt. Die deutsche Pestkommission (GAFFKY, PFEIFFER, STICKER und DIEUDONNÉ) empfahl, statt Bouillonkulturen die besser dosierbaren Agarkulturen zu verwenden, deren Bakterienbelag in Kochsalzlösung aufgeschwemmt und bis 65° während 1^h abgetötet ist. Nach Untersuchungen von KOLLE ist der Impfstoff der deutschen Pestkommission dem HAFFKINEschen nicht nur durch seine leichtere Dosierbarkeit, sondern auch durch bessere Wirksamkeit überlegen. Die Schutzimpfung gegen Pest ist in Indien, auf Java und in Japan in größerem Umfange ausgeführt worden. Die Berichte über den Erfolg der Methode lauten im allgemeinen günstig, wenngleich sichere statistische Angaben nicht vorliegen. Noch bessere Erfolge als mit abgetöteten Kulturen dürften mit abgeschwächten Pestbakterien erzielt werden. Daß sich die Virulenz der Pestbakterien durch geeignete Maßnahmen (Züchtung bei Temperaturen von 41—43° und Alkoholzusatz) so weit herabsetzen läßt, daß eine ganze Agarkultur ohne Schaden beim Menschen angewandt werden kann, zeigten die in Manila vorgenommenen Untersuchungen von KOLLE, OTTO und STRONG.

Auch gegen Bacillenruhr versuchte man mit abgetöteten Ruhrbacillen Vaccinen herzustellen, die jedoch keinen Eingang in die Praxis finden konnten, weil die Gifte der Ruhrbacillen, besonders die des Typus SHIGA-KRUSE, sehr starke Reaktionen örtlicher und allgemeiner Art hervorrufen, ohne zu einer nennenswerten Immunität zu führen. Besser bewährt hat sich im Weltkrieg der von BOEHNCKE angegebene Ruhrimpfstoff „Dysbakta". Er besteht aus einem knapp neutralisierten Gemisch von Dysenterie- (SHIGA-KRUSE-) Toxin und Antitoxin, dem eine geringe Menge abgetöteter SHIGA-KRUSE-Bacillen und verschiedener giftarmer Typen zugesetzt ist. Die Reaktionen sind verhältnismäßig gering. Über die Erfolge mit dieser Impfung liegen günstige Berichte vor. Ein endgültiges Urteil läßt sich aber darüber nicht abgeben, da genaue Statistiken fehlen und auch nicht vergessen werden darf, daß Ruhrepidemien oftmals auch ohne spezifische Maßnahmen plötzlich erlöschen.

So segensreich sich auch die Heilserumtherapie bei Diphtherie in bezug auf Herabminderung der Sterblichkeit erwiesen hat, so werden doch immer nicht wenige Fälle beobachtet, bei denen das Heilserum trotz frühzeitiger Anwendung von hohen Dosen Immunisierungseinheiten den Tod an Diphtherie nicht zu verhindern vermag. Schon v. BEHRING arbeitete daher eine Methode zur aktiven Schutzimpfung gegen Diphtherie aus und empfahl zu diesem Zweck, diphtheriegefährdete Kinder mit einem Gemisch von Diphtherietoxin und Antitoxin prophylaktisch zu impfen, wodurch eine langdauernde Immunität erzielt werden kann. Die Gemische, die v. BEHRING zuerst anwandte, enthielten eine „Giftspitze", d. h. sie zeigten im Meerschweinchenversuch noch einen geringen Giftüberschuß. Es zeigte sich aber, daß auch neutrale und selbst überneutralisierte Gemische einen guten Immunisierungseffekt ausüben und dabei wesentlich geringere Reaktionen auslösen als die unterneutralisierten Präparate. Die Impfung erfolgt dreimalig mit je 1 cm^3 Impfstoff in Abständen von 8—14 Tagen. Die Erfahrungen, die mit dieser Schutzimpfungsmethode gewonnen wurden, lauten günstig. Ein anderer Impfstoff gegen Diphtherie nach SORDELLI und SERPA besteht aus den Flocken, die sich bei der Mischung von bestimmten Mengenverhältnissen von Toxin und Antitoxin ausscheiden. Über die Wirksamkeit dieses Impfstoffes (T. A. F.) liegen bisher keine größeren Erfahrungen vor. Sowohl der Toxin-Antitoxin-Methode wie der Impfung mit T. A. F. haftet der Nachteil an, daß die Herstellung der Impfstoffe sehr kostspielig ist, was bei den angestrebten Massenimpfungen natürlich schwer ins Gewicht fällt. Die Methode der Wahl ist daher die Anwendung einfach und daher billig herzustellender Impfstoffe von hoher Wirksamkeit, die aus entgifteten, aber noch immunisierenden Diphtherietoxinen, den sog. Toxoiden EHRLICHS, bestehen. Schon C. FRAENKEL hatte gezeigt, daß die Giftigkeit des Diphtherietoxins durch Erwärmen auf 60° abgeschwächt wird, und v. BEHRING und KITASATO hatten bei ihren ersten grundlegenden Versuchen über Diphtherieimmunisierung Gifte benutzt, die durch chemische Mittel, insbesondere Jodtrichlorid, abgeschwächt waren. Nachdem LÖWENSTEIN aus Tetanustoxin durch Zusatz von Formaldehyd eine relativ ungiftige, aber noch antigen wirkende Modifikation hergestellt hatte, wurde diese Art der Toxinabschwächung mit Formaldehyd von GLENNY und RAMON zur Gewinnung von Diphtherieimpfstoffen (Anatoxinen) mit bestem Erfolg angewandt. Derartige Formolimpfstoffe zeigen im Tierversuch bei geringer Giftigkeit eine ausgesprochene Schutzwirkung gegenüber einer nachfolgenden Injektion mit einer mehrfach tödlichen Giftdosis. Beim Menschen ist die Schutzimpfung gegen Diphtherie mit Formolimpfstoffen bereits in großem Maßstabe mit günstigem Erfolg angewandt worden. Wenn trotzdem die Wirksamkeit der Impfungen mit diesen Impfstoffen noch nicht allgemein anerkannt ist, so ist dies zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Impfungen mit Impfstoffen ausgeführt wurden, deren Immunisierungskraft nicht experimentell bestimmt war. Erst durch die mit großem Tiermaterial ausgeführten Untersuchungen von KOLLE und seinen Mitarbeitern PRIGGE und FISCHER ist festgestellt worden, daß Impfstoffe, auch nach dem gleichen Verfahren hergestellt, sich in ihrer Immunisierungskraft vollkommen verschieden verhalten können. Wie KOLLE und seine Mitarbeiter betonen, ist es daher unbedingt notwendig, die Impfstoffe vor ihrer Anwendung in der Praxis genau auf ihre immunisierende Wirksamkeit zu prüfen, was bisher nur durch den Tierversuch in großen Reihen unter Heranziehung eines Standardimpfstoffes möglich ist. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß die Ergebnisse der Diphtherieimmunisierung in der Praxis noch weit besser werden und zur allgemeinen Einführung dieser Schutzimpfungsmethode führen werden, wenn nur solche Impfstoffe zur Anwendung kommen, deren Wirksamkeit nach den oben ausgeführten Grundsätzen im Tierversuch genau geprüft ist.

Auch in der Veterinärmedizin werden Vaccinen zur Verhütung und Bekämpfung von Tierseuchen in großem Umfange angewandt. Bei einer

Tierseuche, der sog. Geflügelcholera, gelang PASTEUR zum erstenmal der Nachweis, daß mit abgeschwächten lebenden Krankheitserregern eine aktive Immunität gegenüber einer nachfolgenden Infektion sich erzielen läßt. Die ursprüngliche Methode PASTEURS, Impfung mit Bouillonkulturen, die durch verschieden langes Altern abgeschwächt waren, wird heute kaum noch angewandt. An ihre Stelle ist ein kombiniertes Verfahren getreten, indem mit Immunserum zuerst eine Grundimmunität gesetzt wird, die durch nachfolgende Einspritzungen von Vaccinen aus abgeschwächten Kulturen in eine lang anhaltende, aktive Immunität verwandelt wird. Diese kombinierte Methode hat sich bei der Bekämpfung der Geflügelcholera bestens bewährt.

Eine auf ähnlicher Grundlage beruhende Schutzimpfung gegen Milzbrand wurde ebenfalls von PASTEUR angegeben. Den zu schützenden Tieren wird zunächst ein Vaccin I einverleibt, bestehend aus Milzbrandbouillonkulturen, die so lange bei 42—43^0 gezüchtet und dadurch so weit abgeschwächt werden, daß sie nur noch Mäuse, nicht aber Meerschweinchen und Kaninchen töten. Nach 10 Tagen erfolgt die Injektion mit Vaccine II, das weniger stark abgeschwächt ist, u. zw. noch für Mäuse und Meerschweinchen, nicht aber für Kaninchen tödlich wirkt. Die Methode ist in vielen Ländern mit bestem Erfolg zur Bekämpfung des Milzbrandes angewandt worden. Noch besser hat sich das Simultanverfahren nach SOBERNHEIM bewährt, das in der Weise ausgeführt wird, daß auf der einen Körperseite des zu immunisierenden Tieres eine kleine Menge Vaccin aus leicht abgeschwächter Milzbrandkultur und gleichzeitig auf der anderen Seite spezifisches Milzbrandimmunserum subcutan injiziert werden. Eine einmalige Schutzimpfung dieser Art genügt, um eine schnell eintretende und mehrere Monate andauernde Immunität zu verleihen.

Auch die Schutzimpfung gegen Schweinerotlauf stammt in ihrer ursprünglichen Form von PASTEUR. Wie PASTEUR gefunden hat, wird die Virulenz von Schweinerotlaufbacillen für Schweine durch Passagen in Kaninchen abgeschwächt, durch Taubenpassagen dagegen erhöht. Die Impfung erfolgt zuerst mit dem abgeschwächten Kaninchenvirus und nach 10—12 Tagen mit dem hochvirulenten Taubenvirus. Auch diese Methode ist, in Deutschland wenigstens, durch das kombinierte Verfahren nach LORENZ verdrängt worden, wobei die zu schützenden Tiere entweder bald nach oder gleichzeitig mit einer Injektion von Immunserum mit einer geringen Menge lebender Rotlaufbacillen geimpft werden. Das Verfahren bietet vor der ursprünglichen PASTEUR-Methode den großen Vorteil, daß durch das Immunserum die Immunität sofort eintritt, während diese bei alleiniger aktiver Immunisierung erst nach 1 Woche ausgebildet ist. Auch die Impfverluste sind wesentlich geringer als bei der Impfung nach PASTEUR.

Als Rinderpest wird eine ansteckende Krankheit bezeichnet, die zeitweise unter den Rinderherden in den östlichen Ländern Europas, besonders aber in Afrika und Zentralasien große Verheerungen anrichtet und zu außerordentlich schweren wirtschaftlichen Verlusten führt. Der Erreger der Seuche ist noch unbekannt. Es gelang zuerst R. KOCH, ein wirksames Schutzimpfungsverfahren gegen die Krankheit zu finden. Wie KOCH feststellte, schützt eine Injektion mit Galle von an Rinderpest erkrankten oder gestorbenen Tieren gesunde Rinder gegen eine spätere experimentelle oder natürliche Infektion. Die Injektion der Galle, die nach KOLLE das Virus in virulenter Form enthält, bewirkt eine aktive Immunisierung der Tiere, deren Dauer mehrere Monate anhält. Nach KOLLE und TURNER kann die Immunität noch höher getrieben werden, wenn die Tiere, die mit der Gallemethode vorbehandelt sind, mit steigenden Dosen virulenten Blutes nachgespritzt werden. In dem so gewonnenen Immunserum sind Schutzstoffe in hoher Konzentration nachweisbar. Die beste Methode, die mit außerordentlich günstigem Erfolg angewandt wird, ist die Simultanmethode von KOLLE und TURNER, die in gleichzeitiger Einverleibung hochwertigen Serums und kleiner Mengen virulenten Blutes besteht.

Unter dem Namen Heufieber wird eine Gruppe von Krankheitserscheinungen zusammengefaßt, die durch Überempfindlichkeit gegen das Eiweiß von Pflanzenpollen ausgelöst werden. Sowohl Pollen von Gramineen wie von Bäumen und Dicotyledonen können zu den Erscheinungen des Heufiebers führen. Durch aktive Immunisierung mit aus Pollen hergestellten Extrakten ist es möglich, die Toleranz gegen Polleneiweißstoffe zu erhöhen. Da die Überempfindlichkeit eine spezifische ist, d. h. nur gegen Pollen gewisser Pflanzen besteht, ist es nötig, vor dem Beginn der Immunisierung festzustellen, gegenüber welchen Arten sie vorhanden ist. Das geschieht am besten in der Weise, daß auf kleine, nicht blutende Hautschnitte Extrakte von Pollen, die als Krankheitsursache in Betracht kommen, aufgebracht werden. Pollenextrakte, gegenüber welchen Überempfindlichkeit besteht, verursachen eine deutlich ausgeprägte Reaktion in Form einer urticariaähnlichen Pustel mit entzündlicher Rötung der Umgebung. Ist auf diese Weise die Pollenart, die Überempfindlichkeitserscheinungen auslöst, bestimmt, so wird mit den entsprechenden Pollenextrakten die Immunisierung mit steigenden Dosen begonnen, u. zw. 6—8 Wochen vor dem Zeitpunkt, zu welchem die Krankheitserscheinungen unter natürlichen Bedingungen voraussichtlich einsetzen würden. Diese Art der aktiven Immunisierung mit spezifischen Pollenvaccinen wird in den Vereinigten Staaten in großem Umfange mit guten Ergebnissen angewandt. In Deutschland werden Pollenvaccinen zur Diagnose und Therapie unter dem Namen Helisan von der *I. G.* in den Handel gebracht.

Das Charakteristische der bisher besprochenen Vaccinen aus Krankheitserregern oder ihren Derivaten ist ihre spezifische Wirkung. Wie die Erfahrung gelehrt hat, können aber auch Eiweißstoffe bakterieller oder tierischer Herkunft, parenteral dem Körper einverleibt, eine gewisse schützende oder therapeutische Wirkung entfalten, ohne daß ein ätiologischer Zusammenhang zwischen Krankheitserreger und therapeutischem Eingriff besteht. Man spricht daher in diesem Falle von einer unspezifischen Therapie oder auch von Proteinkörpertherapie, weil man in den Proteinen das wirksame therapeutische Agens erblicken zu müssen glaubt. Durch die Injektion dieser Proteine wird ein Reiz gesetzt, der die verschiedensten Körperzellen zu einer unspezifischen Leistungssteigerung veranlaßt, eine Protoplasmaaktivierung zur Folge hat (WEICHARDT). Durch die Proteinkörpertherapie können die natürlichen Abwehrkräfte des Körpers, die natürliche Resistenz, erhöht werden, es können aber auch Zellen, die bereits einmal spezifisch Antikörper gebildet haben, zu einer erneuten und gesteigerten Produktion dieser spezifischen Immunkörper angeregt werden (anamnestische Reaktionen). Die Steigerung der natürlichen Resistenz durch unspezifische Impfstoffe ist wahrscheinlich veranlaßt durch eine erhöhte Neubildung von weißen Blutzellen, die im Blutstrom oder am Ort der Erkrankung antiinfektiös wirken, oder durch Vermehrung der Freßtätigkeit der Leukocyten. Als unspezifische Vaccinen werden in der Hauptsache Milch und Milchprodukte, wie Aolan (Bd. **IV**, 366), Caseosan (Bd. **III**, 115) u. s. w., angewandt; ebenso wirken Injektionen von Vollblut und Blutserum. Andere unspezifische Impfstoffe bestehen aus Eiweißabbauprodukten, wie Deuteroalbumosen, Nucleinsäure, oder aus unspezifischen Bakterienpräparaten, Omnadin (Bd. **VIII**, 188). Auch durch Chemikalien verschiedenster Art, z. B. durch Pilocarpin (Bd. **VIII**, 473), Hetol (zimtsaures Natrium), *konz.* Kochsalzlösung, Jod, Arsen, Quecksilber, Metallsalze, kann eine Leistungssteigerung der Zellen im Sinne einer vermehrten Antikörperbildung erzielt werden.

Die bisher besprochenen Impfstoffe werden mit Ausnahme des Tuberkulins, dessen Anwendung auf diagnostischem und therapeutischem Gebiete liegt, zur Prophylaxe angewandt. Wir wenden uns nun Vaccinen zu, die zu Heilzwecken bei bestehenden, insbesondere chronischen Krankheiten beim Menschen dienen: Bakteriotherapie. Die Lehre von der Bakteriotherapie mit spezifischen Impfstoffen ist vor allem durch die Arbeiten von WRIGHT gefördert worden, der Immunstoffe

besonderer Art, die er Opsonine nannte, in dem Blutserum feststellte. Die Opsonine, die normalerweise im Serum vorhanden sind, befördern die Freßtätigkeit der als Phagocyten bezeichneten Körperzellen, in erster Linie also der weißen Blutkörperchen. Von gleicher Wirkung, aber durch Thermostabilität und spezifische Wirkung von den Opsoninen zu trennen sind die Bakteriotropine (NEUFELD). Nach der Lehre WRIGHTS ist als Kriterium der erfolgreichen Bakteriotherapie der sog. opsonische Index von Wichtigkeit, d. h. die wiederholte, zahlenmäßig ermittelte phagocytosebefördernde Kraft des Serums. Es hat sich aber herausgestellt, daß der opsonische Index als Maßstab der erstrebten Immunität irreführend sein kann und daß mindestens ebenso wichtig die klinische Beobachtung des Kranken während der Behandlung ist. Die Dosierung der Impfstoffe muß so bemessen sein, daß stärkere örtliche und allgemeine Reaktionen vermieden werden. Man beginnt daher die Behandlung mit Vaccinen, die verhältnismäßig wenige Keime enthalten, und steigert dann die Dosen, bis der gewünschte therapeutische Effekt erzielt ist. Als Impfstoffe dienen Aufschwemmungen von durch Hitze abgetöteten Bakterien in Bouillon oder physiologischer Kochsalzlösung. Solche Vaccinen gegen die verschiedensten Infektionen sind im Handel zu haben. Es sind meistens polyvalente Impfstoffe, d. h. sie sind aus möglichst verschiedenen Stämmen der betreffenden Bakterien hergestellt. Am wirksamsten sind Impfstoffe, die Bakterien, welche aus den Krankheitsherden des zu behandelnden Patienten selbst herausgezüchtet sind, enthalten: Autovaccinen. Die besten Erfolge hat die Bakteriotherapie bei chronischen Infektionen mit Bact. coli, insbesondere der Harnwege, und mit Staphylokokken (Furunculose) aufzuweisen. Aber auch bei chronischen Gonokokkenerkrankungen und Infektionen mit Pilzen (Trychophytie, Aktinomykose) hat sich die Behandlung mit spezifischen Vaccinen bewährt.

Literatur: R. W. ALLEN, Die Vaccinetherapie. Übersetzt von KROHN. Dresden und Leipzig 1914. — DIEUDONNÉ-WEICHHARDT, Schutz- und Heilimpfung 12. Aufl. Leipzig 1932. — KOLLE-HETSCH, Experimentelle Bakteriologie und Infektionskrankheiten. 7. Aufl., Berlin-Wien 1929. — KOLLE-KRAUS-UHLENHUTH, Handb. d. path. Mikroorganismen. III. Aufl. — H. REITER, Vaccinetherapie und Vaccinediagnostik. Stuttgart 1913. — SOBERNHEIM, Die Lehre von der Immunität. — KREHL-MARCHANDS Handb. d. allg. Pathologie. S. Hirzel, Leipzig. — A. E. WRIGHT, Studien über Immunisierung. Jena 1909.

K. Laubenheimer.

Valamin (CHEM. FABRIK DR. NEUMANN & CO., Berlin). Isovaleriansäureester des Amylenhydrats, $C_4H_9 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Wasserhelle, neutrale, baldrianartig riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Öl, sehr schwer in Wasser. Sedativum. In Perlen.

Dohrn.

Valeriansäuren, $C_4H_9 \cdot CO_2H$. Technische Bedeutung hat nur die Isovaleriansäure (s. d. Bd. **VI**, 274).

Validol (ZIMMER & CO., Frankfurt a. M.), $C_4H_9 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$. Isovaleriansäurementholester, hergestellt durch Erwärmen von Isovalerylchlorid mit Menthol. Flüssigkeit von brennend bitterem Geschmack, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Als Analepticum verwendet. Auch in Tabletten zu 0,2 *g*. Validol camphoratum ist eine Lösung von 10% Campher in Validol. Rhinovalin: 10 Tropfen Validol in Paraffinum liquidum zum Einträufeln bei Schnupfen.

Valisan (*Schering*-KAHLBAUM, A. G., Berlin). Bromisovaleriansäureborneolester, $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Herstellung nach *D. R. P.* 205 263, 205 264 aus den Komponenten. Farblose, ölige Flüssigkeit ohne Baldriangeschmack mit 25% Brom und 40,3% Borneol. Sedativum zu 0,25 und 0,5 *g*.

Valyl (*I. G.*). Valeriansäurediäthylamid, $C_4H_9 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, wird nach *D. R. P.* 129 967 hergestellt durch Einwirkung von Diäthylamin auf Valeriansäureanhydrid. Flüssigkeit von brennend scharfem Geruch und Geschmack. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, *Kp* 210°. Beruhigungsmittel. Perlen zu 0,125 *g*.

Dohrn.

Vanadin (Vanadium), *V*, Atomgewicht 50,95. Das Metall Vanadin ist in völlig reinem Zustande noch nicht hergestellt worden. Ähnlich wie Titan, Zirkonium, Uran besitzt es eine außerordentliche Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium und eine ausgeprägte Neigung, sich mit anderen Metallen zu legieren.

Darstellung. Aus dem angeführten Grunde ist die Darstellung des reinen Metalls mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die älteren Angaben beziehen sich wohl ausnahmslos auf Produkte, die mit Oxyd, Carbid, Hydrid, Nitrid oder mit den zur Reduktion benutzten anderen Metallen verunreinigt waren. So haben z. B. die aluminothermischen Reduktionsversuche von GOLDSCHMIDT (*Ztschr. angew. Chem.* **1898**, 821) und die von WEISS und AICHEL durch Reduktion mit „Mischmetall" ein zwar regulinisches, aber trotzdem mehr oder weniger oxydhaltiges Metall ergeben. Ob das von v. BOLTON (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 45 [1905]) beim elektrischen Erhitzen kleiner Preßstäbchen von Vanadinoxyd, V_2O_3, im Vakuum gewonnene Metall sauerstofffrei war, ist ebenfalls zweifelhaft. Durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Calcium-Aluminium oder Aluminium in einem Futter von Flußspatpulver gelang es PRANDTL und BLEYLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **64**, 217 [1909]; *B.* **43**, 2602 [1910]), einen Regulus mit einem Gehalt von 94—95% *V* zu gewinnen. RUFF und MARTIN (*Ztschr. angew. Chem.* **25**, 49 [1912]) sehen den Grund der Mißerfolge in der Fähigkeit des Metalls, mit seinen niedrigen Oxyden homogene feste Lösungen zu bilden. Durch Reduktion des Sesquioxyds V_2O_3 mit Aluminium und Kohle im Magnesittiegel und Umschmelzen des Regulus im Vakuum-Lichtbogenofen gewannen sie ein Metall von 98—99%. In neuerer Zeit haben sich amerikanische Forscher eingehend mit der Reindarstellung des Vanadins beschäftigt. Zu nennen sind BAUGHMAN (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **43**, 309 [1923]), der Vanadinpentoxyd mit metallischem Lithium reduziert, ferner HUNTER und JONES (ebenda **44**, 28 [1923]), die metallisches Natrium auf das Tri- oder das Tetrachlorid einwirken lassen, und vor allen MARDEN und RICH (*Journ. Ind. engin. Chem.* **19**, 786 [1927]). Nach deren Angaben werden 175 *g* Vanadinpentoxyd mit 300 *g* fein gemahlenem Calcium und 300 *g* Calciumchlorid in der Bombe im elektrischen Widerstandsofen auf 900 bis 950° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit kaltem Wasser und mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt. Die zurückbleibenden Metallkörner enthalten über 99% Vanadin (WESTINGHOUSE Co., *A. P.* 1 728 941 [1929]; 1 814 720 [1931]).

Physikalische Eigenschaften. Das Metall Vanadin beschreibt ROSCOE als hellgraues krystallinisches Pulver. Geschmolzen und regulinisch erstarrt, soll es nach ihm stahlgrau, von außerordentlicher Härte, schleifbar und polierfähig sein; doch beziehen sich diese Angaben wahrscheinlich auf ein nicht reines Metall. Zuverlässig dürften die neuen Angaben von MARDEN und RICH (l. c.) sein, nach denen es weich und duktil ist und durch Kaltbearbeitung leicht in Draht- oder Blattform übergeführt werden kann. Die D^{22} beträgt 6,0, der *Schmelzp.* annähernd 1700°. Vanadin ist beim *Schmelzp.* nur sehr wenig flüchtig und schwärzt, wenn es im Hochvakuum längere Zeit schmelzend gehalten wird, die Gefäßwandung nicht merklich. Die spezifische Wärme zwischen 20 und 100° beträgt 0,120. Der spezifische elektrische Widerstand ist relativ hoch; er beträgt für das kaltbearbeitete Metall bei 20° $26 \times 10^{-6}\,\Omega/cm^3$, der Größenordnung nach vollkommen analog dem des Niobs (18×10^{-6}) und dem des Tantals (14×10^{-6}).

Chemische Eigenschaften. Über die chemischen Eigenschaften des Metalls ist nur sehr wenig bekannt. Sofern es frei von Sauerstoff ist, bleibt es an der Luft und in Berührung mit Wasser unverändert. In der Flamme verbrennt es mit glänzendem Funkensprühen. Gegen Säuren ist das Metall sehr widerstandsfähig. Es wird weder von Chlorwasserstoffsäure noch von Schwefelsäure angegriffen; nur Fluorwasserstoffsäure, Königswasser und Salpetersäure lösen es auf. Wässerige Alkalien greifen nicht an, schmelzende bilden Alkalivanadat.

Übersicht über die Verbindungen des Vanadins. Das Vanadin gehört im periodischen System der Gruppe 5wertiger Elemente an, an deren Spitze der Stickstoff steht; seine näheren Verwandten sind einerseits Arsen und Antimon, andererseits Niob, Tantal und Chrom. Das Gesamtbild, das die verschiedenen Oxydationsstufen darbieten, ist außerordentlich bunt und vielgestaltig. In der höchsten Stufe ist Vanadin 5wertig, bildet also das Pentoxyd, V_2O_5, ein dunkelrotes Pulver. Dieses Oxyd verhält sich den stärkeren Säuren gegenüber als Base; doch sind alle fünf Valenzen nur im Pentafluorid, VF_5, abgesättigt, während sonst nur Oxyverbindungen bekannt sind, z. B. das Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$. Als Säure verhält sich das Oxyd in den Vanadaten, unter denen das Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, Handelsware ist. Ferner sind Orthovanadate, $R^I_3VO_4$, und Pyrovanadate, $R^I_4V_2O_7$, bekannt. Außer diesen farblosen Salzen gibt es noch mehrere Reihen saurerer Vanadate, die sich durch schön gelbe bis tiefrote Färbungen auszeichnen und im Aussehen und Verhalten lebhaft an die Polychromate erinnern. Durch vorsichtige Reduktion einer sauren Lösung des 5wertigen Vanadins, z. B. durch schweflige Säure oder Oxalsäure, gelangt man zu den blauen Lösungen des 4wertigen Vanadins. Die Verbindungen dieser Stufe, denen das Oxyd VO_2 zugrunde liegt, sind meist blau oder rötlichbraun gefärbt. Das Hydroxyd $VO(OH)_2$ hat einen ausgesprochen amphoteren Charakter; es gibt mit Säuren die sog. Vanadylsalze, z. B. VCl_4, eine braunrote Flüssigkeit, $VOCl_2$, $VOSO_4$ u. a., und mit Basen die Vanadite, auch Hypovanadate genannt, z. B. $(NH_4)_2VO_3$, $K_2V_4O_9$ u. a. Bei weitergehender Reduktion mit Zink oder auf elektrolytischem Wege erhält man die grünen Lösungen des 3wertigen Vanadins. Das Oxyd V_2O_3 hat rein basische Eigenschaften. Von ihm leiten sich die grünen Vanadisalze VX_3 ab, die in Färbung und Verhalten, besonders in bezug auf ihre Komplexbildung, durchaus den Chromisalzen an die Seite zu stellen sind. Wie alle 3wertigen Elemente bildet auch das 3wertige Vanadin Doppelsulfate von der Form und Zusammensetzung der Alaune, die allerdings wesentlich unbeständiger sind als z. B. die des Aluminiums. Bei sehr energischer Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff oder elektrolytisch entstehen unbeständige blauviolette Lösungen des 2wertigen Vanadins mit starkem Reduktionsvermögen. Die Vanadosalze VX_2 sind mit den Salzen der 2wertigen Metalle der Magnesiumgruppe isomorph (PICCINI, *Ztschr. anorgan. Chem.* **19**, 204 [1899]; PICCINI und MARINO, *Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 55 [1902]).

Geschichtliches. Vanadin wurde im Jahre 1801 durch MANUEL DEL RIO in den Bleierzen von Zimpan in Mexiko entdeckt, aber von COLLET DESCOTILS, der diese Erze in Paris analysierte, für Chrom gehalten, bis SEFSTRÖM im Jahre 1830 das Element in gewissen schwedischen Eisenerzen wiederfand. WOEHLER stellte seine Identität mit dem von DEL RIO entdeckten fest. Die erste ausführliche und grundlegende Untersuchung des Vanadins führte BERZELIUS im Jahre 1831 aus (SCHWEIGGERS Journ. **62**, 121 [1831]; *Poggendorf Ann.* **22**, 1 [1831]). Der hauptsächliche weitere Ausbau der Chemie des Elements geschah durch HENRY ROSCOE in den Jahren 1867–1870 (*A.* Suppl. **6** [1868]; **7**, 70 [1870]; **8**, 95 [1872]). Über die technische Entwicklung s. unter „Wirtschaftliches“.

Vorkommen. Neueste zusammenfassende Literatur: G. BERG, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig 1929, 219; SPENCER HUTCHINSON, Übersicht über das Weltvorkommen des Vanadins. Chem. Trade Journ. **87**, 130 [1930]; Vancoram Review **1**, 69 [1929/1930]; H. CARLBORG, Världens vanadinmalmstillgångar. Jernkontorets Annaler **1930**, 51. Vanadin gehört zu den Elementen, die auf der Erde in weiter Verbreitung vorkommen, aber nur an verhältnismäßig wenigen Stellen in abbauwürdiger Menge konzentriert sind. Es findet sich in feinster Verteilung wohl fast in allen primären Graniten und in vielen sedimentären Gesteinen und Tonen. Auch in einer großen Anzahl von Mineralien ist es als Nebenbestandteil enthalten. Reichlich kommt es in Bleierzen vor, in kleinem Betrage in Eisen- und Kupfererzen, außerdem in den Aschen von vielen Kohlen und Pflanzen. Die wichtigsten Mineralien, in denen Vanadin neben anderen Elementen Hauptbestandteil ist, sind folgende:

Vanadinit (Vanadinbleierz), $(VO_4)_3ClPb_5$, glänzend rote hexagonale Krystalle, hauptsächlich in Arizona, Mexiko, Chile, den La-Plata-Staaten und in Spanien, wo

besonders das Vorkommen der Grube Sta. Marta in Estremadura längere Zeit hindurch ausgebeutet wurde. Das Roherz enthielt durchschnittlich 56 *kg* Vanadin pro *t*, woraus ein Konzentrat von 12–14% V_2O_5 gewonnen wurde.

Descloizit, $VO_4(Pb,Zn)(Pb \cdot OH)$, kirschrote bis braune, rhombische Krystalle in Arizona, Newada, Neu-Mexiko, Mexiko, Argentinien, Otavi, Spanien, auch in Kärnten bei Eisenkappel vorkommend. Identisch hiermit wohl der Dechenit aus Baden, der bayrischen Pfalz und Kärnten, sowie der Eusynchit aus dem badischen Schwarzwald.

Als Cuprodescloizite werden solche Descloizite bezeichnet, in denen ein Teil des Zinks durch Kupfer ersetzt ist. Als Endglied dieser Reihe ist der Mottramit, $(VO_4)_2(CuPb)(CuOH)_4$, zu nennen, mit dem klassischen Fundort Chester (Mottram, Saint-Andrews, England).

Diese Erze finden sich auf recht ergiebiger Lagerstätte bei Tsumeb (Otavi) im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika; sie werden dort seit 1920 im regelmäßigen Betriebe gefördert (SCHNEIDERHÖHN, Das Otavibergland und seine Erzlagerstätten. Ztschr. f. prakt. Geol. **1920**, 115). Analoge Vorkommen von Metallvanadaten finden sich in Broken Hill, North-Rhodesia, vergesellschaftet mit Zink-Blei-Erzen. Vanadin wird hier als Nebenprodukt der Blei- und der elektrolytischen Zinkproduktion in beträchtlicher Menge gewonnen.

Roscoelith, $Si_{12}O_{36}(Al,V)_4(Mg,Fe)K_2H_8$, ein grünlichbrauner Muskowitglimmer, in Colorado und Californien sowie in Südaustralien (Radium Hill) und in Neusüdwales vorkommend. Dieses Erz war vor der Entdeckung des Carnotits und Patronits das technisch wichtigste Vanadinerz. Es enthält meist nicht über 3% *V* und kommt teils in Form von Adern von einiger Mächtigkeit, teils in einem grünen Sandstein (vanadiferous sandstone) vor. Das Hauptlager befindet sich in San Miguel County (Colorado).

Carnotit, ein Kalium-Uranvanadat der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(VO_4)_2(UO_2)_2K_2 \cdot 3\,H_2O$, hauptsächlich in den Vereinigten Staaten in Colorado und Utah, meist in Form pulveriger, aber krystallinischer gelber Massen, mehr oder weniger verunreinigt. Die reichsten Lager in der Nachbarschaft von Paradox Valley (Colorado). Auch in Südaustralien wurden Lager von erheblicher Ausdehnung gefunden (MOORE und KITHIL, A prelim. Rep. on Uranium, Radium and Vanadium. Washington **1913**; Bur. of mines, Dep. of the Int. Bull. **70**; WARD, *Mining Journ.* **103**, 1134 [1913]). Das Erz war früher nächst dem Patronit die wichtigste und ergiebigste Quelle für die Gewinnung des Vanadins. Im rohen Zustande enthält es meist nicht über 5% V_2O_5 und etwa 3% U_3O_8. Der Carnotit findet sich als Imprägnation oder als dünner Überzug in der Regel auf Sandstein. Die Produktion in Colorado und Utah war sehr erheblich und durch die gleichzeitige Verarbeitung des Erzes auf Radium gewinnbringend. Neuerdings ist sie bis auf geringe Reste zurückgegangen, seitdem die Radiumgewinnung in Belgisch-Kongo im Kupfergebiet von Katanga die Ausbeutung weniger ergiebiger Fundstellen unrentabel gemacht hat.

In die Carnotitgruppe gehören auch die neuerdings entdeckten Vorkommen von Tjuja Mujun und von Kara Tschagyr, Provinz Ferghana, Turkestan, Kupfer-, Calcium-Kupfer- oder Kupfer-Uran-Vanadate mit reichem Vanadingehalt. Siehe hierzu Neues Jahrb. f. Mineralogie A. **1927**, I, 37; **1928**, I, 146, 237, und FERSMANN und SCHERBAKOW, Die Radiumlagerstätten Tjuja Mujun in Ferghana. Wissenschaftl. techn. Abhandl. des Obersten Wirtschaftsrates Nr. 74, Moskau 1925. Von anderen interessanten Vorkommen des Vanadins sind namentlich die phosphorreichen Eisensedimente bemerkenswert. Ein erheblicher Vanadingehalt findet sich z. B. im Minetteeisenerz Lothringens, und auch die meisten Raseneisenerze sind verhältnismäßig vanadinreich. Die Stahlwerke von CREUZOT gewannen aus ihren Thomasschlacken in den Jahren 1882–1888 jährlich 60000 *kg* Vanadin. Ferner findet man Anreicherung von Vanadin in vielen Tonen, wahrscheinlich auf Adsorption beruhend. Schließlich sind von besonderem Interesse die vanadinhaltigen Ansammlungen organischer Herkunft. So findet man auffallend viel V_2O_5 im Verbrennungsrückstand vieler, namentlich schwerer Erdölsorten und von Asphalten (DE GOLYER, The occurence of vanadium and nickel in petroleum. Econ. Geolog. **1924**, 550). In der Asche von argentinischem Erdöl wurden bis 38,2% *V* gefunden (Neues Jahrb. f. Mineralogie **1925**, I, 570), in der Erdölasche aus Venezuela 45,38% (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 550). Vgl. auch die Untersuchungen eines vanadinhaltigen Asphaltits aus Argentinien

bei FESTER und BERTUZZI (*Ztschr. angew. Chem.* 38, 363 [1925]. OBERLE (Allg. Österreich. Chem. u. Techn.-Ztg. 48, 129 [1930] gibt zahlreiche Beispiele solcher organogenen Anreicherungen in Erdölen, aus deren Koks die Vanadinsäure durch Verbrennung gewonnen werden kann. Lehrreich ist auch die Abhandlung von SHIVEY (*Ind. engin. Chem.* 23, 1151 [1931]). So sind auch die den Patronit in Peru begleitenden schwefelreichen Asphalte sehr reich an Vanadin. Siehe z. B. HEWETT, Vanadium deposits in Peru (Transact. Amer. Min. Inst. **1909**, 291).

Patronit, V_2S_3+nS. Dieses natürliche Vanadinsulfid wurde im Jahre 1906 in den peruanischen Anden in Mina Ragra bei Cerro de Pasco von DON ANTENOR RIZO PATRON entdeckt; es tritt dort zusammen mit einer nicht abbauwürdigen asphaltartigen Kohle in einer Mächtigkeit auf, die dieses Vorkommen zeitweise zu der bei weitem ergiebigsten Versorgungsquelle für die Industrie machte. Eigentümerin des Lagers ist die VANADIUM CORPOR. OF AMERICA (Vancoram). Bemerkenswert ist es, daß dieses Lager sich in den peruanischen Anden in einer Höhe von 5500 *m* über dem Meeresspiegel befindet, also wohl an der höchstgelegenen Stelle der Erde, an der Bergwerksbetrieb stattfindet. Der Transport des Erzes an die nach der Hauptstadt Lima und den Hafen Callao führende Eisenbahnstrecke geschah früher durch Lamas; jetzt führt eine Schmalspurbahn von der Mine zum See Pun Run, und von dort vermittelt eine zweite den Anschluß an die Hauptstrecke. Das Erz, wie es gefördert wird, ist mehr oder weniger unrein. Es besteht meist aus einem Gemenge von Vanadinsulfid mit Schwefel, Ton, Kieselsäure und kohlehaltigen Substanzen. Das reine Erz hat die *D* 2,456; seine Härte ist 3,5. Es ist amorph, metallisch glänzend auf frischem Bruch. Die Farbe ist bleigrau; sie dunkelt an der Luft schnell nach. Das Erz soll 32,8% *V* und 67,2% *S* enthalten. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß es tatsächlich ein Trisulfid mit beigemengtem Schwefel darstellt (FESTER, HÄNIG, SAKLATWALLA). Außer dem Hauptmineral, dem Patronit, findet sich an gleicher Lagerstätte eine Reihe von sekundären Vanadinmineralien.

Verarbeitung der Rohstoffe. Die Verfahren zur Gewinnung des Vanadins bzw. seiner Verbindungen aus den mineralischen Rohstoffen können in nasse und trockene eingeteilt werden. Die älteren Methoden haben heute nur noch ein historisches Interesse, und es kann in dieser Beziehung auf die erschöpfende Zusammenstellung von FESTER in: „Die chemische Technologie des Vanadins“ verwiesen werden. Die neueren Prozesse, die eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben, arbeiten je nach dem Ausgangsmaterial verschieden.

1. Vanadinit, Descloizite (Blei-Zink-Kupfer-Vanadate). Unter den ältesten Verfahren zur Verarbeitung von Vanadinit, wie sie hauptsächlich in Frankreich auf spanisches Erz angewandt wurden, ist das wichtigste das von HERRENSCHMIDT angegebene (*Metallurgie* **1**, 524 [1904]; *D. R. P.* 173900). Das Erz wurde mit Soda und Kohle aufgeschlossen, wobei das Vanadin in die Schlacke geht und so vom Blei getrennt wird. Durch Auslaugen der geschmolzenen Schlacke mit Wasser erhält man eine Lösung von Natriumvanadat, aus der am besten durch Einrühren von Vanadinsäure die Kieselsäure entfernt wird. Man kann dann durch Eindampfen der Lösung Natriumvanadat oder durch Fällen mit Schwefelsäure Vanadinsäure gewinnen oder auch die Vanadatlösung mit Eisen-, Nickel- oder Kupfersalz ausfällen und so ein zur Reduktion auf elektro- oder aluminothermischem Wege geeignetes Material gewinnen. In England benutzte man das Verfahren von PROCTER SMITH (*Journ. Soc. chem. Ind.* **20**, 1183 [1901]). Das Erz, das im wesentlichen nur *V, Pb, Fe* und SiO_2 enthalten soll, wurde mit Salpeter verschmolzen und die Schmelze mit Wasser unter Einleiten von Dampf extrahiert. Die Lösung wurde durch Einhängen von Eisenplatten reduziert, wobei sich Bleisulfat, Kieselsäure und Gangart abscheiden. Aus der Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge Vanadindioxydhydrat (vanadinige Säure) gefällt. Die Fällung, die überwiegend Eisenoxydhydrat und etwa 18% V_2O_5 enthält, dient als Material für die Metallreduktion.

Eine sehr eingehende Studie über die Metallurgie von Bleivanadaten aus dem Südwesten der Vereinigten Staaten veröffentlichte W. BAUGHMAN (*Trans. Amer.*

electrochem. Soc. **43**, 281 [1923]). Vgl. hierzu auch die neueren Verfahren der SOC. DE PRODUITS CHIMIQUES DES TERRES RARES (*F. P.* 669 115 [1928] und *Zus. P.* 36972 [1929]) und GILDEMEISTER (*D. R. P.* 520 623 [1930]).

Von größerem Interesse ist heute die Verarbeitung der Broken-Hill-Erze von North-Rhodesia (s. Vorkommen), worüber im *Mining Journ.* **172**, 62 [1931] (s. auch *Chem.-Ztg.* **1931**, 643) berichtet wird. Das Vanadin wird dort aus der zur Elektrolyse vorbereiteten Zinklösung als Zink- oder Eisenvanadat ausgefällt und vom Zink, Eisen u. s. w. durch Extraktion mit Natronlauge getrennt; die Natriumvanadatlösung wird mit Schwefelsäure in der Hitze gefällt. Die so gewonnene Rohvanadinsäure wird gewaschen, getrocknet und geschmolzen; sie enthält 90–95% V_2O_5, ist praktisch frei von Phosphor- und Schwefelsäure, enthält aber kleine Mengen Alkali, Eisen und Kieselsäure. Verschiedene andere Verfahren finden sich in den Patenten von R. H. STEVENS, G. C. NORRIS und W. N. WATSON (*E. P.* 269 779 [1926] und 269 780 [1926]), ferner: RHODESIA BROKEN HILL DEVELOPMENT CO., LTD. (*F. P.* 631 639 [1926]).

2. Roscoelith (vanadiferous sandstone). Das Verfahren der PRIMOS CHEMICAL CO. in Newmire (Colorado), die mit Roscoelith imprägnierten Sandstein mit durchschnittlich 3% Vanadin verarbeitete, bewirkt den Aufschluß mit Kochsalz und Salpeter durch eine Art Röstprozeß. Das Röstgut wird nach dem Gegenstromprinzip mit Wasser ausgelaugt, worauf nach dem Absetzen der Verunreinigungen das Vanadin durch Ferrosulfat gefällt wird. Nach dem Abpressen und Trocknen kann das Eisenvanadat zur Reduktion auf Ferrovanadin verwendet werden (*Metallurgie* **3**, 698 [1906]; *Electrochem. met. Ind.* **4**, 195 [1906]).

Verwandt mit diesem Verfahren ist das von BLEEKER, das dem gleichen Zwecke dient. Der Röstprozeß wird hier mit Kochsalz und Alkalicarbonat oder -hydroxyd bei 600–650° ausgeführt. Die Lauge ist dann also stark alkalisch, wodurch eine Wiederausfällung gelöster Vanadinsäure durch basische Bestandteile des Erzes verhindert werden soll (*A. P.* 1 015 468 [1912]; *Met. and Chem. Eng.* **9**, 499 [1911]).

Nachdem die Verarbeitung des Roscoeliths in Colorado und Californien infolge der Konkurrenz der peruanischen Patronitlager mehrere Jahre hindurch eingestellt war, hat sich neuerdings wieder größeres Interesse für die Ausbeutung dieses Erzes, besonders in Colorado, gezeigt. Eine ausführliche Darstellung der neueren Versuche, aus dem 2½–3% V_2O_5 haltenden Material das Vanadin billig und in guter Ausbeute zu gewinnen, gibt THEWS (Metallbörse **19**, 2295 [1929]). Speziell für die Verarbeitung der vanadinhaltigen Sandsteine von Garfield County (Colorado) hat DOERNER (*Chem. metallurg. Engin.* **31**, 429 [1924]) eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet.

3. Carnotit. Bei der Verarbeitung von Carnotit (Urankaliumvanadat), wie sie in den Vereinigten Staaten in Colorado und Utah in großem Maßstabe betrieben wurde, kam es in erster Linie auf die Gewinnung des das Uran begleitenden Radiums an, auf der die Rentabilität des Unternehmens beruhte. Daneben wurden Uran und Vanadin gewonnen. Eine erschöpfende Übersicht über diese Fabrikation findet sich bei MOORE und KITHIL. Es sei hier nur eines der neueren Verfahren angedeutet, nämlich das von S. FISCHER, das von der RADIUM CO. OF AMERICA ausgeübt wurde. Die armen carnotithaltigen Sande werden zunächst einem mechanischen Aufbereitungsprozeß unterworfen, um das Erz von der Gangart möglichst zu trennen und so von 3–6% auf 9–16% V_2O_5 anzureichern. Durch Aufschließen und Auslaugen des Konzentrats mit Alkali erhält man 92–95° des Vanadins gelöst, während Uran und Radium im Rückstand bleiben. Die gesättigte Vanadatlauge wird ebenso wie bei den anderen Verfahren eingedampft oder mit Ferrosulfat gefällt. Nach der Außerbetriebsetzung der verschiedenen amerikanischen Radiumanlagen wurden immer noch bedeutende Mengen von Carnotiterzen zur Gewinnung von Vanadin verarbeitet. Über die verschiedenen Prozesse, die zu diesem Zwecke ausgeübt werden, berichtet ausführlich THEWS (Metallbörse **16**, 1281, 1337 [1926]; **19**, 2301, 2358

[1929]). DOERNER (*Ind. engin. Chem.* **22**, 185 [1930]) gibt als die Grundlage des üblichen und wahrscheinlich besten Verfahrens zur Gewinnung des Vanadins aus Carnotiten folgendes an: Das Erz wird mit ungefähr 10% Kochsalz und 2,5% Sodaasche geröstet; das Röstprodukt wird mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und die Vanadinsäure mit Schwefelsäure oder als Eisenvanadat gefällt.

4. Patronit. Die überragende Bedeutung dieses peruanischen Erzes für die Vanadingewinnung geht vor allem aus einer Veröffentlichung von SAKLATWALLA, dem technischen Direktor der „VANADIUM CORPORATION OF AMERICA" in Bridgeville, Pa, hervor (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 341 [1920]). Bei dem hohen Vanadingehalt des Patronits können die kostspieligeren Trennungsoperationen auf nassem Wege vermieden werden. An ihre Stelle tritt ein rein metallurgischer Schmelzprozeß. Zuerst wurde das abgeröstete Erz mit Schwefelsäure extrahiert und die Lauge eingedampft, oder sie wurde durch Chlorat oder Chlorkalk oxydiert, wobei sich die Vanadinsäure abscheidet; später wurde das Erz unter Zusatz von Flußmitteln im Flammofen verschmolzen. Hierdurch werden die schwereren metallischen Verunreinigungen: Eisen, Nickel, Molybdän, Kupfer, Arsen, Antimon abgeschieden, während die oben schwimmende Schlacke das gesamte Vanadin, an Kieselsäure gebunden und zusammen mit Calcium, Aluminium, Magnesium u. s. w., enthält. Diese Schlacke wird granuliert, getrocknet und dient als Material für die direkte Gewinnung von Ferrovanadin, das, wenigstens in den Vereinigten Staaten, das Hauptanwendungsgebiet bildet. In neuerer Zeit ist auch das Problem der Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen gelöst worden, das nunmehr bei der Verarbeitung des Patronits auf Ferrovanadin das herrschende Verfahren bildet (SAKLATWALLA und ANDERSON, Electrical World **81**, 452 [1923]; *A. P.* 1 435 742 [1922]; VANADIUM CORP. OF AMERICA, *D. R. P.* 408 536 [1925]).

Ferrovanadium s. Bd. **IV**, 317ff.

Vanadin aus Eisenerzen. Das aus phosphorreichen Eisenerzen mit geringem *V*-Gehalt, z. B. aus Minetten und schwedischem Magneteisenstein gewonnene Thomaseisen enthält etwa 0,2% Vanadin, das beim Frischungsprozeß schnell verschlackt wird. Die erste Schlacke enthält dann etwa 8–11% V_2O_5 und eignet sich sehr gut zur Darstellung von Vanadat. Die Verfahren hierfür sind neuerdings besonders von RUTGER VON SETH ausgearbeitet worden (s. *Metall u. Erz* **22**, 219 [1925]; Teknisk Tidskr. **57**, 20, Abt. Bergsvetenskap. sowie *A. P.* 1 534 819 [1924]); s. ferner die Verfahren von KJELLBERG zur Gewinnung aus vanadin- und titanhaltigen Eisenerzen (*Engin-Mining Journ.* **123**, 521 [1927]; Engin-Mining World **1931**, 411; *D. R. P.* 432 512 [1925]).

Über die Darstellung von Vanadinsäure aus Aschenrückständen von Petroleum s. STANDARD DEVELOPMENT CO. (*A. P.* 1 563 061 [1923/24]); REED, COTTER und LASIER (*A. P.* 1 651 967 [1924–1926]).

Verwendung. Vanadin wird in Form von Ferrovanadin in der Stahlindustrie, besonders in Amerika, verwendet. An Bedeutung gewinnt die Benützung von Vanadinverbindungen als Katalysatoren. Die Verwendung von Vanadinsalzen in der Photographie (*D. R. P.* 215 071; LUMIÈRE, *Moniteur* **42**, 437 [1894], Bd. **VIII**, 459) ist sehr gering, und zur Herstellung von Porzellanfarben und zum Färben von Gläsern finden Vanadinverbindungen kaum mehr Verwendung. Mit der hohen Reaktionsfähigkeit der Vanadinverbindungen hängt ihre bactericide und daher desinfizierende Wirkung zusammen. Über die therapeutische Wirksamkeit liegen umfangreiche Untersuchungen vor, z. B. von OEFELE und BULLINGER (*Pharmaz. Zentralhalle* **53**, 1 [1912]), HÉLOUIS (Vanadiol). In Deutschland wurden Vanadinpräparate, wie Vanadarsin, Citrozon u. s. w., in den Handel gebracht (MANZ, ebenda **54**, 1095 [1913]). Besonders ist die Verwendung von Vanadinpräparaten als Antisyphilitica propagiert worden. Eine zusammenfassende Betrachtung über „Vanadium in Medicine" findet sich in Vancoram Rev. **2**, 43 [1931].

Verwendung in der Metallindustrie. Die Bedeutung, die das Vanadin für die Stahlindustrie gewonnen hat, beruht auf der Fähigkeit dieses Elements, die Festigkeit und andere wichtige mechanische Eigenschaften des Stahles erheblich zu steigern. So wächst die Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Schlag, und nach der Härtung steigt die Zerreißfestigkeit und

die Elastizitätsgrenze, ebenso die Dehnbarkeit. Es ist dabei charakteristisch, daß diese günstigen Einflüsse mit recht geringen Zusätzen von Vanadin, nämlich mit 0,1–0,2%, erzielt werden. Außerdem übt es beim Guß eine stark desoxydierende Wirkung aus, so daß der Sauerstoff – allerdings mit einer geringen Menge des Vanadins – in die Schlacke geht. Außerdem bewirkt das Vanadin auch beim Gußeisen eine Erhöhung der Festigkeit und der Zähigkeit sowie ein feines Bruchgefüge. Als Zusatz zum Kupfer wirkt es ebenfalls sehr günstig auf Zugfestigkeit und Dehnung. Eine gründliche historisch-kritische Darstellung der Rolle, die das Vanadin in den Anfängen seiner Verwendung in der Eisen- und Stahlindustrie besonders in Amerika spielte, liefert A. HÄNIG. Außerdem sei auf die Schrift von FESTER und vor allem auch auf die in der Literaturzusammenstellung erwähnten amerikanischen zusammenfassenden Abhandlungen hingewiesen (vgl. auch Bd. IV, 176).

Die Verwendung von Stählen, die nur mit Vanadin legiert sind, ist ziemlich gering und erstreckt sich in der Hauptsache auf hochwertige Kesselbaustoffe. Bei Werkzeug- und Baustählen wird Vanadin mit anderen Zusätzen, insbesondere *Cr*, *Mn*, *Si*, kombiniert.

Die hauptsächlichste Verwendung finden solche Stähle in der amerikanischen Automobilindustrie, u. zw. werden vorzugsweise Chrom-Vanadin-Stähle zu diesem Zweck benutzt. Die gebräuchlichste chemische Zusammensetzung von Chrom-Vanadin-Stählen zeigt nebenstehende Tabelle:

C %	Si %	Mn %	Cr %	V %
0,10–0,15	0,35 max.	0,60 max.	0,60–0,90	0,10–0,20
0,25–0,40	0,40 „	0,40–0,70	0,90–1,20	0,10–0,20
0,40–0,50	0,40 „	0,40–0,70	0,90–1,20	0,10–0,20
0,50–0,55	0,40 „	0,60–0,90	0,90–1,20	0,10–0,20

Solche Stähle werden zu Achsen, Zugstangen, Kolbenstangen, Zylindern verwendet, ferner zu Eisenbahnrädern, Kurbelzapfen, Lokomotivrahmen, Geschützrohren, zu Federn für Lokomotiven, Automobile und Wagen, zu Matrizen, Stempeln, Schneidwerkzeugen, ganz besonders in den „Schnellarbeitsstählen“, vgl. Bd. IV, 172, 173, 176. Näheres s. im Werkstoff-Handbuch *Stahl u. Eisen* unter Chrom-Vanadin-Stähle H 15 (Juli 1927) und H 51 (Oktober 1927). Von den eisenfreien Legierungen besitzen besonders die mit Kupfer größeres Interesse. Ein Zusatz von Cuprovanadin soll sich bei der Gelbgießerei als desoxydierendes Mittel bewähren. Messing und Aluminiumbronze erfahren durch einen Zusatz von 0,5% Vanadin eine erhebliche Steigerung der Bruchfestigkeit. Vanadinnickel mit 18–20% *V* wird für Schmuck und Laboratoriumsgeräte vorgeschlagen, und Vanadinaluminium (Vanalium) soll für Fahrräder Verwendung finden. Diese Legierung ist nur um 3% schwerer als Aluminium, besitzt große Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Kohlensäure, Seewasser und läßt sich bei hoher Festigkeit und Elastizitätsgrenze wie Messing bearbeiten (FESTER).

Verwendung als Katalysator. Vanadinchlorid wird bei der Herstellung von Anilinschwarz (Bd. I, 477; Bd. III, 792) als Überträger benutzt. Die Verwendung der Vanadinoxyde als Katalysatoren bei Oxydationsreaktionen hat in neuerer Zeit eine stetig steigende Bedeutung gewonnen. Dies gilt vor allem für die Verwendung in der Kontaktschwefelsäureindustrie, in der sich der Vanadinkatalysator an Stelle des Platins immer mehr einbürgert (s. Schwefelsäure, Bd. IX, 325, 336; HOLMES und EIDER, *Ind. engin. Chem.* 22, 471 [1930], sowie die Zusammenstellung und Besprechung sämtlicher Patente in Vancoram Rev. 1, 116 [1929/30]). Von technischer Bedeutung ist ferner die Verwendung von *V*-haltigen Katalysatoren bei der Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure (Bd. VIII, 470), von Anthracen zu Anthrachinon (Bd. I, 487), die meist mit Silbervanadat als Überträger des Luftsauerstoffes durchgeführt wird. Die Literatur über die katalytische Wirkung von *V*-Verbindungen ist so umfangreich, daß im einzelnen auf sie nicht eingegangen werden kann. J. ALEXANDER gibt in seiner Bibliographie über „Vanadium Catalysts“ (*Journ. Soc. chem. Ind.* 48, 899 [1929]) gegen 100 Literaturstellen an, die diesen Gegenstand betreffen. Eine ausführliche Besprechung der Patentliteratur s. in Vancoram Rev. 1, 42 [1929/30].

Über die Verwendung des Vanadins als Katalysator in der Essigsäureindustrie s. Chem. Age 25, 225 [1931] und Vancoram Rev. 2, 87 [1931].

Analyse. Der empfindlichste Nachweis des Vanadins geschieht mittels Wasserstoffsuperoxyds, das in sauren Lösungen eine tiefrote Färbung von Pervanadinsäure hervorruft. Auf dieser Reaktion beruht eine quantitativ-colorimetrische Methode. Im übrigen ist eine überaus große Anzahl von quantitativen Bestimmungsmethoden bekanntgeworden, die den sehr verschiedenen Materialien, die in Frage kommen können, speziell angepaßt sind. Eine vollständige Sammlung und Besprechung dieser Verfahren, etwa bis zum Jahre 1912, findet sich in dem Handbuch von MENNICKE (s. Literatur). Für die Analyse der Mineralien kommt besonders die Darstellung von PRANDTL in DOELTERS Handbuche in Betracht. In der Technik dürfte die Bestimmung des Vanadins im Eisen und Stahl die wesentlichste Rolle spielen. Die hierfür in erster Linie in Frage kommenden Methoden sind nach E. DEISS (Werkstoffe, herausgeg. von PAUL KRAIS, Leipzig 1921, Bd. I, 302) folgende: Zur Entfernung des Eisens wird die Chloridlösung nach ROTHE ausgeäthert (CAMPAGNE, *B.* 36, 3164 [1903]; DEISS und LEYSATH, *Chem.-Ztg.* 35, 869 [1911]). Um die letzten Reste des Vanadins zu gewinnen, setzt man zur Äther-Salzsäure beim zweiten Ausschütteln etwas Wasserstoffsuperoxyd. Die eisenfreie Lösung enthält dann außer Vanadin noch Nickel, Chrom, Kupfer und anderes. Zur Bestimmung des Vanadins eignen sich hauptsächlich die Verfahren nach LINDEMANN, nach CAMPAGNE und nach HOLVERSCHEIT. *a)* LINDEMANNS Verfahren (*Ztschr. analyt. Chem.* 18, 99 [1879]) beruht auf der Titration des in 5wertiger Form vorliegenden Vanadins durch eingestellte Ferrosulfatlösung. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln mit Ferricyankalium bis zur Blaufärbung ermittelt. 3wertiges Chrom stört dabei nicht; *b)* CAMPAGNE reduziert die Vanadinsäure durch wiederholtes Abdampfen mit *konz.* Salzsäure zur 4wertigen Stufe, verdrängt die Salzsäure durch Schwefelsäure und titriert das Vanadylsulfat bei 60° mit Permanganatlösung; *c)* HOLVERSCHEITS Verfahren (Dissert., Berlin 1890) kann direkt auf die

Lösung angewendet werden, die man bei der Manganbestimmung nach Lösen der Schmelze mit Natronlauge und Natriumsuperoxyd erhält. Um das Chromat zu entfernen, wird mit Salpetersäure neutralisiert, mit Mercuronitratlösung gefällt, der Niederschlag vorsichtig verascht und im bedeckten Tiegel mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Weinstein erhitzt, bis Verkohlung eintritt. Der wässerige Auszug enthält alles Vanadin, frei von Chrom. Die eingeengte Lösung wird im BUNSENschen Apparat mit Bromkalium und Salzsäure destilliert und das in der Vorlage freigemachte Jod titriert. Vgl. auch die erschöpfende Behandlung der Analyse des Vanadins in R. B. MOORE, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, übersetzt und umgearbeitet von H. ECKSTEIN, Leipzig 1927, S. 203 ff.

Wirtschaftliches. (Nach FESTER). Die ersten Anfänge einer Industrie des Vanadins gehen auf die Versuche von PATERA zur Aufarbeitung der Joachimsthaler Uranrückstände zurück. Nach dieser Zeit fand Vanadin zuerst technische Verwendung in der Färberei, der Druckerei und in der keramischen Industrie. 1871 begann in England die ALDERLEY EDGE COPPER CO. die kupferhaltigen Sandsteine von Mottram St. Andrews und von Harm Hill auf Ammoniumvanadat zu verarbeiten. Der Preis ließ damals eine industrielle Verwertung größeren Umfanges als aussichtlos erscheinen. Seit 1882 gewannen die Stahlwerke von CREUSOT aus ihren Thomasschlacken jährlich 60000 *kg* Vanadin; sie sind bis 1888, als die Anilinschwarzfärberei für einige Zeit die Verwendung des Ammoniumvanadats aufgab, die Haupterzeuger gewesen. Damals wurde die Verarbeitung der Schlacken eingestellt. Sie lebte noch einmal während des Krieges in Deutschland auf, als man sich genötigt sah, Puddelschlacken mit etwa 1% Vanadinpentoxyd zu verarbeiten (FESTER, Edelerden und -Erze 1, 42 [1918]). Die englischen Werke, die später 1 lb. Ammoniumvanadat zu 20 M. lieferten, sind erschöpft. Seit 1896 fängt das Vanadin an, seine Rolle in der Stahlindustrie zu spielen. Die Vorzüge des Vanadinstahles, die bereits von SEFSTRÖM, einem der Entdecker des Elementes, bis zu einem gewissen Grade erkannt worden waren, wurden besonders durch die Untersuchungen von ARNOLD in Sheffield (1900), von SANKEY und SMITH (1904) und von GUILLET bekannt. In Europa schien eine ausreichende Versorgung der Industrie mit Vanadin wegen des seltenen Vorkommens schwierig; doch gab um 1900 die Erschließung der großen spanischen Vanadinitlager, die in den Gruben von Sta. Marta bei Sevilla ausgebeutet wurden, gewisse Aussichten. Außerdem wurde in England (Süd-Wales) von der NEW VANADIUM CO. Ferrovanadin in größerem Maßstabe hergestellt. In Deutschland hat die Firma TH. GOLDSCHMIDT in Essen Ferrovanadin auf aluminothermischem Wege erzeugt. Eine ausgedehnte Produktion entwickelte sich etwa seit 1902 in den Vereinigten Staaten, wo zuerst von POULOT und VOLLEQUE die Carnotitlager am Dolores River (Colorado) ausgebeutet wurden. Seitdem sind in Colorado und Californien zahlreiche Carnotitminen von verschiedenen Gesellschaften erworben worden, vor allem durch die AMERICAN VANADIUM CO., deren ergiebigstes Arbeitszentrum die verhältnismäßig reichen Lager von Paradox Valley bildeten. Die Rentabilität dieser Unternehmungen war durch die gleichzeitige Gewinnung von Radium gesichert, während für das abfallende Uran Verwendungsarten größeren Umfanges noch fehlen. Außerdem muß noch der langjährigen Verarbeitung von roscoelithhaltigem Sandstein auf Eisenvanadat in Newmire, ebenfalls in Colorado, durch die VANADIUM ALLOYS CO., später PRIMOS CHEMICAL CO., gedacht werden. Neuerdings ist die Verarbeitung von Carnotiterzen in den Vereinigten Staaten bis auf geringe Reste zurückgegangen, seitdem die Radiumgewinnung in Belgisch-Kongo im Kupfergebiet von Katanga die Ausbeutung der weit weniger ergiebigen amerikanischen Erze nicht mehr lohnend erscheinen läßt. Ebenso hat die Gewinnung von Vanadin durch die in immer größerem Maßstabe erfolgende Verarbeitung von Metallvanadaten (Descloiziten) in British North-Rhodesia und im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika (Tsumeb, Otavi) eine sehr erhebliche Konkurrenz erfahren. Siehe die Produktionsstatistik.

Die schärfste Konkurrenz entstand den älteren Unternehmungen, als im Jahre 1905 die Patronitlager in Peru entdeckt wurden. Schon seit 1895 hatte man dort die vanadinhaltigen Steinkohlen von Yauli verarbeitet, die 180 *km* von der Hauptstadt Lima entfernt in einer Seehöhe von 4650 *m* gefunden wurden. Infolge der großen Transportschwierigkeiten – die Asche wurde durch Lamas nach dem Hafen Callao befördert – mußte der Betrieb aber wieder eingestellt werden. Die Patronitlager, die über 5000 *m* hoch liegen, aber durch ihre Ausdehnung und ihren außerordentlichen Reichtum an Vanadinerz (Schwefelvanadin) zeitweise den Weltmarkt beherrschten, wurden von der AMERICAN VANADIUM CO. in Pittsburg ausgebeutet, deren Rechte an die VANADIUM CORPORATION OF AMERICA übergegangen sind. Die Transportschwierigkeiten sind neuerdings durch eine Bahnanlage überwunden. Die Gesellschaft verarbeitet das abgeröstete Erz in ihrer Fabrik in Bridgeville, Pa., auf Ferrovanadin, das von der Stahlindustrie aufgenommen wird. Sie gibt seit 1930 eine eigene referierende Zeitschrift, die „Vancoram Review" heraus, die neben zusammenfassenden Artikeln eine vollständige Übersicht über alle das Vanadin betreffenden Einzelerscheinungen gibt. Die Produktion der peruanischen Lagerstätte hat sehr gewechselt; in letzter Zeit hat sie stark abgenommen, und Peru, das viele Jahre hindurch das erste Vanadin erzeugende Land der Welt war, ist hinter Südafrika an die zweite Stelle gerückt. Nachdem die eigentliche Patronitlagerstätte stark abgebaut ist, geht man neuerdings an die Ausbeutung des erzhaltigen Nebengesteins, der „Sierra madre", für dessen Aufbereitung 1928 eine Flotations- und Röstanlage geschaffen wurde (*Metall u. Erz* 26, 342 [1929]).

Der Preis für 1 lb. Vanadin (in Form von Ferrovanadin bewegte sich in den Jahren 1922 bis 1929 zwischen 3 und 4 $ (New York). Über Produktion und Export der Hauptproduktionsländer gibt die nebenstehende Tabelle Auskunft. Nash H. CARLBORG (Jernkontorets Annaler **1930**, 74).

Vanadinverbindungen. Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure), V_2O_5. Die Darstellung kann aus einem löslichen Salze durch Neutralisation der Lösung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure geschehen; hierbei ist ein Überschuß dieser Säuren zu vermeiden,. weil er lösend wirkt. Auf diese Weise ist es aber nicht möglich, die hydratische Vanadinsäure vollständig abzuscheiden. Am besten geht man von

Produktion und Export von Erz und Konzentraten in metr. *t*, bezogen auf den Gehalt an metallischem Vanadin.

	Peru Export	U. S. A. Produktion	N.-Rhodesia Export	Südwestafrika Export	Summe	Weltproduktion nach MEISNER[1]
1913	–	392	.	.	(392)	620
1917	818	439	.	.	(1257)	1180
1918	233	250	.	.	(483)	450
1919	502	258	–	–	760	530
1920	1158	472	4	28	1662	1600
1921	514	183	14	39	750	460
1922	2	100	19	72	193	250
1923	354	57	33	119	563	600
1924	629	.	89	167	(885)	1100
1925	171	196	107	251	725	620
1926	857	300	19	576	1752	2000
1927	661	.	24	311	(996)	.

[1] M. MEISNER, Weltmontanstatistik I, 1860–1926, 2. Teil. Stuttgart 1929.

dem käuflichen Ammoniumvanadat, NH_4VO_3, aus, das in sehr reinem Zustande erhältlich ist, und glüht es. Ist das Vanadat nicht vollständig rein, so ist das Pentoxyd schmutzig rotbraun bis schwarz. Eine sehr wirksame Darstellungs- und Reinigungsmethode von BLEEKER beruht auf der Elektrolyse einer Natriumvanadatlösung. Das rohe Natriumvanadat der Technik, das frei von Chloriden sein muß, wird mit Soda schwach alkalisch gemacht. Die filtrierte Lösung wird in einer porösen Tonzelle (Anodenraum) elektrolysiert. Der Kathodenraum enthält schwache Lauge. Anode: Platin; Kathode: Eisen oder Kupfer. In der Zelle scheidet sich die Vanadinsäure in sehr reiner Form ab.

Reines, amorphes Vanadinpentoxyd ist ein hellrotes Pulver. Es schmilzt bei 660^0 und krystallisiert aus dem Schmelzflusse in langen glänzenden roten Nadeln. — Die Verwendung der Vanadinsäure in der keramischen und der Glas-Industrie ist beschränkt. Ihre Verwertung als Katalysator hat neuerdings an Ausdehnung gewonnen (s. S. 271).

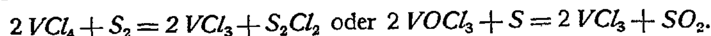
Vanadate. Das Haupthandelsprodukt ist das Ammoniumvanadat (Ammoniummetavanadat), NH_4VO_3. Es ist infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht darstellbar. Es wird aus allen Vanadatlösungen durch einen Überschuß von Chlorammonium gefällt, gleichgültig ob sie Meta-, Ortho- oder Pyrovanadate enthalten. Es kann durch Umkrystallisieren aus ammoniakalischer Lösung gereinigt werden; jedoch sind Kieselsäure und Wolframsäure, die mit der Vanadinsäure Komplexsäuren bilden, auf diese Weise nicht zu entfernen. Die rein wässerige Lösung des Ammonvanadats ist infolge schnell fortschreitender Hydrolyse gelb gefärbt. Die Löslichkeit beträgt in der Kälte etwa 1%. Verwendung in der Anilinschwarzfärberei.

Im Gegensatz zum Ammoniumsalz werden die Natriumvanadate, nämlich das Orthovanadat, $Na_3VO_4 \cdot 12\,H_2O$, das Pyrovanadat, $Na_4V_2O_7 \cdot 18\,H_2O$, und das Metavanadat, $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$, durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat dargestellt. Sie sind in Wasser leicht löslich. Größere Bedeutung haben die Vanadate der Schwermetalle: Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Bleivanadat, die vielfach das Ausgangsmaterial für Ferrovanadin und die anderen Legierungen des Vanadins bilden. Diese Salze — von unbestimmter Zusammensetzung — werden direkt aus den nach einem der oben geschilderten Verfahren gewonnenen letzten Fabrikationslaugen durch Ferrosulfat u. s. w. ausgefällt.

Vanadinchloride. Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$, ist aus dem Grunde wichtig, weil es sehr leicht darstellbar ist und zur Reinigung der Vanadinrohprodukte dienen kann. Es entsteht beim Erhitzen von Vanadinpentoxyd im Chlorstrom als klare, leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 127^0.

Vanadintetrachlorid, VCl_4, wird am bequemsten aus Vanadincarbid und Chlor dargestellt und bildet eine braunrote Flüssigkeit vom Siedepunkt 154^0. —

Vanadintrichlorid, VCl_3, wird durch Kochen des Tetrachlorids oder des Oxytrichlorids mit Schwefel erhalten:



$$2\,VCl_4 + S_2 = 2\,VCl_3 + S_2Cl_2 \text{ oder } 2\,VOCl_3 + S = 2\,VCl_3 + SO_2.$$

Es bildet wasserfrei glänzende pfirsichblütfarbene Tafeln, mit 6 *Mol.* Wasser krystallisierend grüne Krystalle und erinnert in Aussehen und Verhalten sehr an das Chromchlorid mit den entsprechenden beiden Modifikationen. — Vanadindichlorid, VCl_2, entsteht, wenn man das Trichlorid im Stickstoffstrom auf Rotglut erhitzt: $2\,VCl_3 = VCl_4 + VCl_2$. Es bildet glimmerglänzende grüne Blättchen, die an der Luft zu einer braunen Lösung zerfließen (RUFF und LICKFETT, *B.* **44**, 566 [1911]).

Von diesen Chloriden haben das Oxytrichlorid und das Dichlorid eine gewisse technische Bedeutung; ersteres spielt eine Rolle bei einem Verfahren von GIN, nach dem das Vanadin aus Erzen als Oxychlorid überdestilliert wird (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **16**, 421 [1909]); letzteres kann nach *D. R. P.* 164 355 von *M. L. B.*, ebenso wie Stannochlorid, zur Reinigung der Salzsäure von Arsen dienen.

Vanadinsulfat (Vanadylsulfat), $VOSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Die blauen Lösungen, die bei der technischen Aufarbeitung der Erze häufig auftreten, enthalten Sulfate des 4wertigen Vanadins. Das reine Salz wird durch Reduktion von Vanadinsäure mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhalten. Es bildet ein blaues Krystallpulver.

Giftwirkungen der Vanadinverbindungen. Die Vanadinverbindungen rufen eine chronische gewerbliche Vergiftung hervor, welche die Lungen, die Nieren und den Magendarmkanal betreffen soll. Es entstehen Anämie, Lungenblutungen, oft mit anschließender Tuberkulose, schwere Verdauungsstörungen, Nierenentzündung und Störungen im Bereiche des Nervensystems. Zum Schutz vor Vergiftung wird Ventilation und Tragen von Respiratoren empfohlen (DUTTON, Journ. Amer. medic. Assoc. **1911**; Gewerbehyg. und Gewerbekr. **1912**, 3; *Chem.-Ztg.* **1912**, Rep. 125).

Literatur: J. ALEXANDER, Vanadium and some of its industrial applications. *Journ. Soc. chem. Ind.* **48**, 871, 895 [1929]. — W. BAUGHMAN, Notes on the metallurgy of lead vanadates. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **23**, 281 [1923]. — W. F. BLEECKER, Notes on the Chemistry and Metallurgy of Vanadium. *Met. and Chem. Eng.* **8**, 666 [1910]; **9**, 209, 499 [1911]. — H. CARLBORG, Världens vanadinmalmstillgångar. Jernkontorets Annaler **1930**, 51. — W. W. CLARKE, The technical analysis of Ferro-Vanadium and its products. *Met. and Chem. Eng.* **11**, 91 [1913]. — C. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie **3**, 821 ff.; Die Analyse der Vanadinmineralien von W. PRANDTL. — H. A. DOERNER, Extraction of Vanadium from vanadiferous sandstones. *Chem. metallurg. Engin.* **31**, 429 [1924]; Possibilities of Production of Radium and Vanadium from Carnotite. *Ind. engin. Chem.* **22**, 185 [1930]. — F. EPHRAIM, Das Vanadin und seine Verbindungen. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1904. Ferd. Enke. — G. FESTER, Die chemische Technologie des Vanadins. Samml. chem. und chem.-tech. Vorträge **20**. Stuttgart 1914. — S. FISCHER, The Extraction of Vanadium from Carnotite and vanadiferous sandstones. *Met. and Chem. Eng.* **10**, 469 [1912]. — FLECK, Colorades rare metalindustry. Mines and minerals **30**, 63 [1909]. — GIN, The elektrometallurgy of the rare metals. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **16**, 393 [1909]. — GUILLET, Les alliages métalliques. Paris 1906. — A. HÄNIG, Das Vanadium und seine Bedeutung für die Eisen- und Stahlindustrie der Zukunft. Fortschritte d. naturw. Forschung, herausgegeben von E. ABDERHALDEN. Berlin und Wien 1918. — FRANK L. HESS, *Met. and Chem. Eng.* **23**, 1003 [1920]. — D. F. HEWETT, The Vanadium deposits of Peru. Trans. Amer. Inst. Mining Engin. **40**, 291 [1909]. — W. S. HUTCHINSON, Vanadium ores. Chemic. Trade Journ. **87**, 130 [1930]. — SIDNEY J. JOHNSTONE, The rare earth industry. London 1915. — J. KENT-SMITH, Vanadium as a steel-making element. *Journ. Soc. chem. Ind.* **25**, 291 [1906]. — J. KENT-SMITH und TURNER, Vanadium in metallurgy. *Iron and Coal Trade Rev.* **81**, II, 389 [1910]. — MANZ, Die Vanadinerze und ihre Aufarbeitung. *Metall u. Erz* **10**, 379 [1913]; Das Vanadin, sein Nachweis, seine Bestimmung und pharmazeutische Verwendung. *Pharmaz. Zentralhalle* **54**, 1095 [1913]. — MENNICKE, Zur Metallurgie des Molybdäns und Vanadiums. *Elektrochem. Ztschr.* **20**, 271, 304, 336 [1913/14]; **21**, 5, 35 [1914/15]. — Derselbe, Die quantit. Untersuchungsmeth. des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs. Berlin, M. Krayn 1913. — MOORE und KITHIL, A preliminary report on Uranium, Radium and Vanadium. Washington 1913. Bur. of mines, Bull. **70**. — NEUMANN, Über das Vanadin und seine Verwendung im Eisenhüttenwesen. *Stahl u. Eisen* **31**, 1731 [1911]. — W. PRANDTL, Die Literatur des Vanadiums 1804—1905. Leipzig 1906. — SAKLATWALLA, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 341 [1920]. — K. B. THEWS, Beitrag zur Gewinnung von Radium, Vanadin und Uran aus Carnotiterzen. Metallbörse **16**, 1281, 1337 [1926]; Gewinnung von Vanadin aus seinen Erzen. Metallbörse **19**, 2301, 2358 [1929]. — VANCORAM REVIEW, Issued quarterly by the research department of the Vanadium Corporation of America. Vol. I und II. 1930 und 1931.

R. J. Meyer.

Vanillin s. Riechstoffe, Bd. **VIII**, 815.

Vaporin (KREWEL & CO., G. M. B. H., Köln a. Rh.) besteht aus 85% Naphthalin, 9,9% Campher, je 2,5% Ol. Eucalypti und Ol. Pini silvi. Anwendung bei Keuchhusten durch Einatmen der mit Wasser verdampften Masse. *Dohrn.*

Variaminblau B Base (*I. G.*), nach F. M. ROWE (*Chem. Ztrlbl.* **1930**, 2190) 4-Äthoxy-4'-aminodiphenylamin. Beim Behandeln mit Nitrit und Salzsäure tritt neben der Diazo- eine Nitrosogruppe in die Molekel, und beim Kuppeln mit Naphthol AS entsteht zunächst eine granatrote Verbindung, die erst durch eine Nachbehandlung mit Soda, Seife und Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfid oder Variaminblauentwickler A, entnitrosiert wird und ein lichtechtes (indanthrenechtes) Marineblau ergibt.

In der Stückfärberei stellt man durch Verwendung der berechneten Menge Natriumnitrit die nitrosofreie Diazoverbindung her, die aber weder sauer noch alkalisch befriedigend kuppelt. Man hilft sich so, daß man die mit Naphthol AS getränkte und getrocknete Ware auf dem Foulard durch die mit Essigsäure angesäuerte Diazolösung nimmt, wobei keine Kupplung eintritt, und dann durch kalte Sodalösung, worin sofort zum blauen Farbstoff gekuppelt wird. Die reine, in Mischung mit Magnesiumsalzen stabilisierte Diazoverbindung kommt als Variaminblausalz B in den Handel (50%ig). Das Blau läßt sich mit Rongalit und Anthrachinon weiß ätzen und durch Aufdruck von 7–8% Aluminiumsulfat auf den Naphthol-AS-Grund reservieren (RATH, *Melliands Textilber.* **1929**, 535). *Ristenpart.*

Vasano (*Schering*-KAHLBAUM, A. G., Berlin) enthält die camphersauren Salze der Mandragoraalkaloide (l-Scopolamin und l-Hyoscyamin), hergestellt nach *D. R. P.* 519053. In Tabletten zu 0,5 *mg.* Zäpfchen mit 0,1 *mg* und Ampullen zu 0,25 *mg.* Bei See-, Luft- und Bahnkrankheit. *Dohrn.*

Vaselin s. Bd. **III**, 746; Bd. **IV**, 590, 598.

Vasenol (DR. A. KÖPP, Leipzig-Lindenau). Die Vasenolpräparate haben als Grundlage Vaselin- bzw. Paraffinöl, die durch Zusatz von höheren Fettalkoholen (Cetylalkohol, Carnaubylalkohol u. s. w.) erhöhte Emulgierbarkeit mit Wasser erlangt haben. Seit 1904 eingeführt.

Vasogen (PEARSON & CO. A. G., Hamburg). Salbengrundlage aus Vaselinöl, Salmiakgeist und Ölsäure, mit Zusätzen, wie z. B. Ichthyol, Salicylsäure, Teer u. s. w. Zu Einreibungen von der Wirkung der betreffenden Medikamente. Ähnliche Produkte sind die Vasolimente, die als Grundlage eine Mischung von 60 Tl. Vaselinöl, 30 Tl. Ölsäure und 10 Tl. alkoholisches, 10%iges Ammoniak enthalten. *Dohrn.*

Veganfarbstoffe (*I. G.*) sind Halbwollfarbstoffe, die mit 5–20% Glaubersalz kryst. von 50° bis kochend gefärbt werden. Man kocht $^1/_4$–1^h, läßt noch $^1/_2$–1^h ohne Dampf nachziehen und spült.

Im Handel sind: Vegan-blau RR, -braun D, -gelb GA, -grün A, -marineblau R, -rosa B und -schwarz 122801.

Veloursfarbstoffe sind saure Wollfarbstoffe, die sich auf Grund ihres guten Durchfärbevermögens besonders zum Färben von Velourshüten eignen.

Im Handel sind: Veloursechtschwarz, verschiedene Marken (*Geigy*), und KH hochkonzentriert (*I. G.*) und Veloursschwarz extra (*I. G.*). *Ristenpart.*

Ventilatoren s. Exhaustoren, Bd. **IV**, 704.

Ventile s. Druckregulatoren, Bd. **IV**, 9, und Gase, verdichtete, Bd. **V**, 536.

Veramon (*Schering*-KAHLBAUM, A. G., Berlin). Molekulare Verbindung von Veronal (28%) und Pyramidon (72%). Hergestellt nach *D. R. P.* 455874. Schmilzt bei 95–97°, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Starkes Analgeticum, in Tabletten zu 0,4 *g.* *Dohrn.*

Veratrin. Mit diesem Namen werden zwei isomere Alkaloide, $C_{32}H_{49}O_9N$, bezeichnet, von denen das eine (Cevadin) wasserlöslich und krystallisierbar, das andere dagegen (Veratridin) wasserunlöslich und nicht krystallisierbar ist. Ein Gemenge aus beiden Alkaloiden stellt das offizinelle Veratrin dar; in diesem ist die Wasserlöslichkeit des einen durch die Unlöslichkeit des andern so gut wie aufgehoben;

aber auch die Krystallisierbarkeit des Cevadins ist wesentlich behindert. Das Veratrin kommt in einer Menge von etwa 1% in den reifen Sabadillsamen, den Samen von Schoenocaulon officinale (Schlechtendal), Asa Gray neben noch einigen anderen Alkaloiden (Cevadillin, Sabadillin, Sabadinin) vor. Der Gesamtalkaloidgehalt beträgt etwa 4% (nach *Ph. Helvet.* IV mindestens 3,5%). Ob Veratrin auch in dem Rhizom der weißen Nieswurz (Veratrum album) enthalten ist, ist nicht sichergestellt.

Zur Darstellung des Veratrins werden die zerkleinerten Sabadillsamen wiederholt mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser heiß ausgezogen, die Auszüge bis zum Gewicht des angewendeten Samens eingedampft und nach dem Absitzen und Filtrieren mit Ammoniak gefällt. Der braune, harzartige Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis das Waschwasser ungefärbt bleibt, getrocknet und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, diese Lösung nochmals mit verdünntem Ammoniak gefällt und der neue Niederschlag wiederum mit Salzsäure und Ammoniak zur weiteren Reinigung behandelt. Schließlich wird der Niederschlag bei 40° getrocknet. — Die Extraktion der Sabadillsamen kann auch in der Weise geschehen, daß man die mit Kalkmilch oder Soda alkalisch gemachten zerkleinerten Samen mit Alkohol oder Äther auszieht, den Alkohol abdestilliert und den Destillationsrückstand mit Äther, Salzsäure und Ammoniak entsprechend dem obigen Verfahren weiter behandelt.

D. A. 6 beschreibt das Veratrin als weißes, lockeres, heftig zum Niesen reizendes Pulver oder als weiße, amorphe Masse. In siedendem Wasser löst es sich nur wenig; die filtrierte Lösung (1:50) schmeckt scharf, aber nicht bitter und bläut Lackmuspapier nur schwach. Das Veratrin löst sich ferner in 4 Tl. Weingeist, 2 Tl. Chloroform und 10 Tl. Äther; diese Lösungen bläuen angefeuchtetes Lackmuspapier. In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst sich Veratrin nahezu klar.

Zur Identifizierung kocht man Veratrin mit Salzsäure; es entsteht eine sehr beständige rote Lösung. Wird 0,01 *g* Veratrin mit 1 cm^3 Schwefelsäure verrieben, so tritt zunächst eine grünlichgelbe Fluorescenz, darauf allmählich eine starke Rotfärbung auf. Wird ein Gemisch von 0,01 *g* Veratrin und 0,05 *g* Zucker mit Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt anfangs eine grüne, nach einiger Zeit eine blaue Färbung ein (*D. A. 6*; *Ph. Helvet.* IV). 0,2 *g* dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (*D. A. 6*).

Das Veratrin wird medizinisch hauptsächlich als Hautreizmittel in Salben, selten innerlich in Pillen bei Pneunomie und Herzkrankheiten verwendet. Größte Einzelgabe 0,002, größte Tagesgabe 0,005. Es ist unter den Giften aufzubewahren.

Eine geringere Bedeutung als das Veratrin haben in der Medizin einige seiner amorphen Salze (das Acetat, Valerianat, Nitrat, Hydrochlorid und Sulfat); sie werden als weiße Pulver beschrieben.

Literatur: SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide. Berlin 1927. *Herm. Emde (Jos. Klein).*

Verbandstoffe sind meist pflanzliche Faserstoffe, die der Arzt zur Wundbehandlung, der Orthopäde zur Polsterung und Lagerung benutzt. Die Verbandstoffindustrie datiert aus den Siebzigerjahren, als BRUNS statt der Leinenscharpie die gebleichte und hydrophile Baumwolle und LISTER die antiseptische Wundbehandlung eingeführt hatte. Heute wird die Herstellung von Verbandstoffen in besonderen Fabriken, zum Teil bedeutenden Umfanges, betrieben, während sie anfänglich Nebenbetrieb von Apotheken und Krankenanstalten war.

Der wichtigste Rohstoff für Verbandstoffe ist die Baumwolle; daneben werden auch andere Faserstoffe, wie Wolle, Leinen, Hanf, Jute, Chinagras, Seide, Holzschliff, Holzzellstoff und Kunstseide verwendet. Im weiteren Sinne gehören auch wasserdichte Gewebe, Guttaperchapapier, Nähseide, Catgut, selbst Badeschwämme u. a. zu den Verbandstoffen.

Verbandwatte ist gereinigte Baumwolle (Bd. II, 125).

Darstellung. Rohbaumwolle oder meistens die in den Baumwollspinnereien abfallenden Kämmlinge werden entfettet und gebleicht (vgl. Bd. II, 135), indem sie

mit heißer Seifen-, dann mit Sodalösung ausgelaugt und darauf mit Wasser gespült werden. Zum Bleichen werden sie dann mit schwacher Chlorkalk-, besser mit Natriumhypochloritlösung behandelt und dann mit salzsäurehaltigem Wasser, darauf mit reinem Wasser gespült, bis die saure Reaktion verschwunden und kein Chlor mehr nachweisbar ist. Den ersten Anteilen des Spülwassers wird häufig etwas Natriumthiosulfat zugesetzt. Durch das Spülen wird auch der gebleichte Farbstoff der Baumwolle ausgewaschen; wird er nicht völlig entfernt, so nimmt die Baumwolle nach längerer Zeit an der Luft eine rosarote Färbung an. Es ist üblich, aber nicht einwandfrei, zuletzt dem Spülwasser etwas blauen Farbstoff zuzusetzen, der den gelblichen Stich der Baumwolle zu reinem Weiß kompensiert. Um die Baumwolle beim Griff knirschend zu machen, wird sie schließlich mit einer schwachen Stearinseifenlösung und darauf mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Dadurch wird ein wenig Stearinsäure von der Baumwolle absorbiert und so der knirschende Griff verursacht.

Nach dem Spülen wird die Baumwolle zentrifugiert und in dampfgeheizten Trockenräumen getrocknet. Darauf wird sie mit den in der Baumwollspinnerei üblichen Maschinen, nämlich Naßzupfwolf, Öffner, Schlagmaschinen und Krempel, zu Watte verarbeitet, die auf einer mit Tuch überzogenen Trommel als Vlies aufgerollt wird. Dabei werden meist die dünnen Außenschichten des Vlieses aus langfaseriger, die dicke Mittelschicht aus kurzfaseriger Baumwolle hergestellt.

Eigenschaften. Watte ist blendendweiß und völlig geruchlos, frei von harten Flocken und Fremdbestandteilen. Sie besteht aus fast reiner Cellulose, nur mit Spuren anderer Stoffe, so mit höchstens 0,3% Asche.

Prüfung. Mit Wasser durchfeuchtete Watte darf Lackmuspapier nicht verändern (Säuren, Alkalien). Der mit der 10fachen Menge siedendem Wasser bereitete Auszug darf durch Silbernitratlösung (Salzsäure) höchstens opalisierend getrübt, durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure) und Ammoniumoxalatlösung (Calciumsalze) nicht sofort verändert werden. Die in 10 cm^3 des Auszuges nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 3 Tropfen 1%iger Kaliumpermanganatlösung entstehende Rotfärbung darf innerhalb 5' nicht verschwinden (reduzierende Stoffe).

Wird gereinigte Baumwolle auf ausgekochtes und möglichst unter Luftabschluß abgekühltes Wasser geworfen, so muß sie sich sofort voll Wasser saugen und untersinken. Zur Bestimmung des Gehaltes an Fett oder Stearinsäure werden 5 *g* Watte im SOXHLET-Apparate mit Äther ausgezogen, der Äther verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen; das schweiz. Arzneibuch gestattet 0,6% Rückstand, das holländische 0,2%. Beim Trocknen über Schwefelsäure soll Watte nach dem schweiz. Arzneibuch höchstens 7% an Gewicht verlieren, nach dem holländischen höchstens 5%. 1 *g* Watte darf nach dem Verbrennen höchstens 0,003 *g* Rückstand hinterlassen.

Anwendung. Gereinigte Baumwolle wird als Verbandmaterial benutzt, für sich oder mit antiseptischen Stoffen imprägniert, ferner als Filtermaterial für Gase und Flüssigkeiten, als keimdichter Verschluß sterilisierter Objekte, als Packmittel für hochwertige Produkte, wie Juweliergerät, Bernstein u. s. w.

Rohwatte (Polsterwatte) wird wie Verbandwatte aus Baumwollkämmlingen, jedoch ohne vorherige Reinigung, hergestellt. Sie bildet gelblichweiße bis bräunlichgelbe Tafeln oder Vliese, die wegen ihres Fettgehaltes keine Aufsaugefähigkeit für Wasser haben. Sie wird zu Polsterungen für Möbel, Kleidungsstücke, Kissen, Verbände, besonders bei Gipsverbänden, als Packmaterial benutzt, vielfach als geleimte Tafelwatte, die auf beiden Seiten in dünner Außenschicht mit Leim imprägniert ist.

Verbandstoffe aus Baumwollgewebe und anderem Material. Von den gewebten Verbandstoffen aus Baumwolle sind am wichtigsten der Verbandmull und die daraus hergestellten Mullbinden; außerdem kommen in Betracht: Ungebleichter Mull, Kaliko, Rohnessel, appretierte Gaze, Schirting, Cambric, Flanell, Lint, Docht, wasserdichte Stoffe.

Verbandmull ist ein lockeres Gewebe aus Baumwollgarn, das ebenso wie gereinigte Baumwolle entfettet und gebleicht ist; die Stücke liegen 80, 90 oder 100 *cm* breit und sind 40, 120 oder 240 *m* lang. Verbandmull muß den an gereinigte Baumwolle gestellten Reinheitsforderungen genügen, muß ebenso benetzbar sein, darf keine Stärke (Jodprobe), höchstens 7% Feuchtigkeit und 0,15% Asche enthalten.

1 m^2 Mull soll nach dem *D. A. B.* und schweiz. Arzneibuch höchstens 30 *g* wiegen, nach dem österreichischen 24–26 *g*, dem holländischen etwa 33 *g*, dem belgischen 40 *g*, dem italienischen 40–45 *g*. 1 cm^2 Mull soll nach dem deutschen und schweizerischen Arzneibuch mindestens 24 Fäden enthalten, Kette und Schuß zusammengezählt, das gleiche gilt für Mullbinden. Extradichter Mull hat 32 Fäden je cm^2, dichter Kompressenmull 28, Batist 40 Fäden je cm^2.

Appretierte Gaze, gestärkter Mull, ist mit gebläutem Stärkekleister getränkter und in gespanntem Zustande getrockneter gebleichter Mull. Bei der gewöhnlichen appretierten Gaze, aus der Roll- und Gipsbinden hergestellt werden, sind nur die Fäden gestärkt und die Maschen offen, dagegen sind bei der Kleister- oder Organdingaze aus mindestens 42-fädigem Mull, die zu Kleisterverbänden an Stelle von Gipsverbänden benutzt werden, auch die Maschen verkleistert.

Ungebleichter Mull, Kaliko, Rohnessel, sind Baumwollgewebe, die zwar mit Laugen entfettet, aber nicht gebleicht sind. Infolgedessen sind sie schwach bräunlichgelb gefärbt. Abgesehen von der Farbe muß ungebleichter Mull dieselben Anforderungen erfüllen wie gebleichter.

Schirting, Pflastermull, ist ein mäßig dichter, gestärkter Mull zum Pflasterstreichen.

Cambric, englischer Mull, ist dicht und fest; 1 m^2 soll etwa 96 *g* wiegen. Daraus hergestellte Binden sind waschbar.

Flanell, Molton, gerauhte Nessel, ist ein gerauhter und geschorener Baumwollstoff, meist geschönt und beschwert.

Lint, englische Scharpie, soll aufsaugefähig, dicht, weich, gut gerauht und knotenfrei sein.

Docht für Wunddrainage wird kaum eigens als Verbandstoff hergestellt; man verwendet weiche, lockere Dochte, wie die für Brennöl, und feste, wie die für Benzin. Wunddocht muß entfettet und gebleicht sein.

Wasserdichte Baumwollgewebe (BILLROTH-Batist, Wachs-Taffet) dienen als wohlfeiler Ersatz des Seidentaffets. Sie sind gefirnißt und mit fettsaurem Blei wasserdicht gemacht.

Trikotschlauch, Strumpfschlauch für elastische Binden, wird aus weichen Baumwollgarnen hergestellt.

Trikot, Suspensorienstoff, ist dem Trikotschlauchstoff ähnlich, aber lockerer.

Wolle wird nur noch selten für Verbandstoffe benutzt; wollene und halbwollene Flanelle werden wie Baumwollflanelle zu Tüchern und Binden verarbeitet, und Wollfilz dient zuweilen als Unterlage oder Polstermaterial.

Leinen, Hanf, Flachs spielen gleichfalls nur eine untergeordnete Rolle für Verbandstoffe. Hede und Werg, die beim Hecheln von Hanf und Flachs abfallen, werden für Polsterungen gebraucht. Aus gebleichter und ungebleichter Leinwand werden Leinenbinden hergestellt, die sich für längeres Tragen ohne Polsterung besser eignen als Mullbinden, also z. B. zum Wickeln bei Krampfadern benutzt werden. Leinenscharpie ist gezupfte alte Leinwand. Sie wird wie Verbandwatte benutzt, ist aber fast ungebräuchlich geworden.

Teerhanf-Scharpie, Oakum, sind zerzupfte alte geteerte Hanftaue; sie ist bei der Küstenbevölkerung als Deckmittel für Wunden im Gebrauche.

Holz-Zellstoff (s. Bd. **VI**, 191) wird in steigendem Maße als billiger Ersatz für Verbandwatte in Form von Vliesen und Tafeln benutzt, ist seiden- oder krepppapierartig, elastisch, aufsaugefähig, ohne Geruch und Geschmack.

Holzwollwatte wird durch Verarbeiten von Holzschliff (s. Bd. **VI**, 165), der nochmals gewaschen und getrocknet ist, mit gebleichter und entfetteter Baumwolle erhalten; sie enthält etwa 50% Holzschliff. Der benutzte Holzschliff soll möglichst hell, weich, wollig und nicht mehlig sein; der Aschengehalt soll höchstens 2%, der Feuchtigkeitsgehalt höchstens 10% betragen. Holzwollwatte wird vorwiegend zu Damenbinden benutzt; demselben Zweck dient rohe und gebleichte Jute, die auch als Verbandstoff zu Polsterungen dient. Jutewatte ist ein etwa hälftiges Gemisch aus Jute und Watte, das auf der Krempel hergestellt wird.

Ramie-Faser, Chinagras (s. Bd. **III**, 194), dient gereinigt und gebleicht, ähnlich wie Baumwolle, zur Herstellung von Verbandwatte; diese Ramie-Watte hat hohen Glanz und lockeren Griff und ist sehr widerstandsfähig.

Seide (Bd. **IX**, 356) wird als Gewebe, Watte und Nähseide zu Verbandstoffen benutzt. So werden aus Seidenabfallgewebe (Bourrettestoff) Binden für die Veterinärpraxis hergestellt, und ein florartiges Seidengewebe, das mit Kopalfirnis wasserdicht gemacht und meist grün gefärbt ist, dient als Schutztaffet, Silk protectiv, zu Verbänden. Es ist sehr weich und biegsam, durchsichtig und darf nicht kleben. Eine wichtige Rolle spielt in der Chirurgie die Nähseide (Ligaturseide). Sie wird aus bester Rohseide gezwirnt, die zuvor mit fast kochender Ölseifenlösung, Nachspülen

mit schwacher Sodalösung und nochmaliges Kochen mit Seifenlösung, Trocknen und Schwefeln gereinigt wurde. Beim Zwirnen werden in der Regel mehrere Fäden verschiedener Stärke zusammengedreht (drellierte Seide). Chirurgische Nähseide kommt in losen Strähnen oder in „Stängeln" von 2 und 5 *g* oder in ebenso schweren Wickeln in den Handel. Sie muß sehr fest, glatt und knotenfrei sein. Geflochtene Seide (THURNERs Patentseide), wird in 10 Stärken durch Verflechten reiner Seidenfäden hergestellt. Seidenwurmdarm (Wormsilk, Silkwormgut, Fil de Florence) wird gewonnen, indem man den Saft der Spinndrüse von Seidenwürmern vor dem Verpuppen zu Fäden von 30–40 *cm* Länge auszieht. Der Saft erhärtet an der Luft rasch zu glatten, durchsichtigen, elastischen, seidenglänzenden und sehr festen Fäden, die in verschiedenen Stärken in Bündeln von 100 Stück in den Handel kommen.

Schwamm. Aus Badeschwamm wird Wundschwamm hergestellt, indem er mechanisch gereinigt, mit warmer Sodalösung von Schleim befreit, mit 8%iger Salzsäure entkalkt, mit Wasser entsäuert, mit 1%iger Kaliumpermanganat- und dann mit 1%iger Natriumbisulfitlösung gebleicht, mit 3%iger Salzsäure und schließlich mit Wasser nachbehandelt wird. Preßschwamm (Wachsschwamm) ist mit Wachs getränkter und zu Strängen zerschnittener Schwamm; er dient zur Wunddrainage.

Pergamentpapier (Bd. VIII, 289) dient zum Bedecken von Verbänden; es wird sterilisiert und geschmeidig gemacht, indem es einige Stunden in eine Mischung von 100 Tl. 90%iger Carbolsäure, 800 Tl. Glycerin mit 1200 Tl. Wasser gelegt und nach dem Abtropfen getrocknet wird.

Kautschuk (Bd. VI, 491) wird für Verbände in Form wasserdichter Gewebe verwandt. Ein weißes oder rosafarbenes Baumwollgewebe, das durch Bestreichen mit einer Kautschuklösung wasserdicht gemacht ist, heißt nach seinem Erfinder Macintosh. Stärker gummierte Gewebe, deren 1- oder 2seitiger Kautschuküberzug kalt vulkanisiert ist, werden als Betteinlagen und für Eisbeutel verwandt; schwächer gummierte feine Gewebe, gleichfalls vulkanisiert, heißen Mosetigbattist und dienen zum Abschlusse feuchter Verbände.

Guttapercha (Bd. VI, 522) wird als Verbandstoff fast nur in Form von Guttaperchapapier zum Schutze gegen Feuchtigkeit benutzt; selten wird Guttaperchamull verwandt, den man erhält, wenn man frisches Guttaperchapapier mit Mull durch erwärmte Druckwalzen gehen läßt.

Catgut (Darmsaiten, Bd. III, 118) dient statt der Nähseide zum chirurgischen Nähen und hat den Vorteil, daß es nicht aus der heilenden Wunde entfernt zu werden braucht, sondern resorbiert wird.

Die Därme werden sofort nach dem Schlachten gereinigt und 12^h in fließendem Wasser von 25^0 gewässert; dann wird die innere Schleimschicht abgeschabt und die äußere Muskelhaut in Streifen abgezogen. Die so freigelegte Mittelschicht wird mit Kaliumcarbonatlösung behandelt, gespült und zu Fäden gedreht. Noch feucht werden die Fäden geschwefelt, dann getrocknet, mit Glaspulver poliert und mit Olivenöl eingerieben. Dieses Rohcatgut muß sehr sorgfältig keimfrei gemacht werden durch Behandlung mit Jod-, Sublimat-, Phenol- oder Chromsäurelösungen.

Sterilisierte Verbandstoffe. Nach *D. A. 6* sollen Verbandstoffe entweder $^1/_4{}^h$ lang mit gespanntem Dampfe von etwa 115^0 oder $^1/_2{}^h$ mit strömendem Dampfe sterilisiert werden. Über die hierfür benutzten Apparate s. Desinfektion, Bd. III, 591.

Zum Sterilisieren mit Dampf werden die Verbandstoffe mit Filterpapier in doppelter Schicht fest umhüllt; nach dem Sterilisieren werden sie in eine zweite Schutzhülle gepreßt, die aus starkem Packpapier, Pergamentpapier, Pappfalzkarton, Blech oder Glas besteht und vor ihrer Verwendung gleichfalls sterilisiert wird.

Vielfach sterilisiert man Verbandstoffe in zylindrischen Gefäßen aus Weißblech, die oben und unten einen abnehmbaren Deckel haben. Während der Sterilisation sind die Deckel abgenommen, werden aber mitsterilisiert, nach beendigter Sterilisation aufgesetzt und mit einem Isolierband verschlossen.

Imprägnierte Verbandstoffe. In der chirurgischen Praxis werden vielfach Verbandstoffe gebraucht, besonders Watte und Mull, die mit antiseptischen Mitteln

imprägniert sind. Imprägnierte Verbandstoffe werden nicht mehr wie früher in Apothekerlaboratorien, sondern in Verbandstoffabriken hergestellt; für den Großbetrieb sind besondere maschinelle Einrichtungen nötig.

Das primitivste Verfahren zur Imprägnierung von Verbandstoffen besteht darin, die fein gepulverten Chemikalien aufzustreuen und durch Klopfen, bei festeren Geweben durch Reiben und Kneten zu verteilen; zuvor werden die Verbandstoffe mit einem Fixierungsmittel, wie wässeriger Glycerinlösung oder alkoholischer Kolophoniumlösung, behandelt und darauf getrocknet. Jedoch werden bei dieser trockenen Imprägnierung die Chemikalien nie so gut verteilt wie bei der feuchten.

Zur feuchten Imprägnierung werden die feinstgepulverten Chemikalien in einem indifferenten Lösungsmittel unter Zusatz eines Fixiermittels, wie Glycerin, Dextrin, Zucker oder Türkischrotöl, emulgiert. Die Verbandstoffe werden mit der Emulsion getränkt, gut durchgearbeitet und mit der Wringmaschine vom Überschusse der Emulsion befreit. So können aber nur lockere Gewebe behandelt werden. Wattetafeln werden auf Imprägniertischen ausgebreitet und auf der Ober- und Unterseite gleichmäßig mit der Lösung der Chemikalien besprüht. Dabei rechnet man auf ein Vlies von 500 *g* $^1/_3$—$^1/_4$ *l* Flüssigkeit. Die imprägnierten Vliese werden sechsfach zusammengelegt und in der Imprägnierpresse 2^u lang starkem Druck ausgesetzt. Dabei wird die Verteilung der Lösung gleichmäßig. Die gepreßten Vliese werden schließlich ausgebreitet und getrocknet. Statt zu besprühen, kann man Gewebe und Watten auch mit wässerigen, weingeistigen und ätherischen Lösungen tränken und darnach in der Wringmaschine vom Überschuß der Lösung befreien. Dabei ziehen verschiedene Metallsalze, wie Quecksilberchlorid, oder Säuren, wie Borsäure, ähnlich wie Beizen auf die Faser auf. Das Verfahren ermöglicht schnelles und exaktes Arbeiten und genaue Dosierung, ist aber nicht anwendbar auf lockere Verbandstoffe mit geringem Zusammenhalt, wie Jute in Vliesen, Holzwollwatte u. ä. Baumwollene Webstoffe halten durchschnittlich auf 1 *kg* 1,5 *l*, Watte auf 1 *kg* 2 *l* Flüssigkeit nach dem Passieren der Wringmaschine zurück. Darnach ist die Menge der Lösungen abzumessen oder der Druck der Walzen zu regulieren. Die abgepreßten Verbandstoffe werden ohne Verzug getrocknet, u. zw. Gewebe auf Hängevorrichtungen, Watte auf Horden in besonders konstruierten Hordentrocknern mit Dampfheizung.

Zähflüssige Substanzen, z. B. Ichthyol, lassen sich in Watte nicht gleichmäßig verteilen. Daher wird im Großbetrieb die gebleichte, aber ungekrempelte Baumwolle mit Lösungen der betreffenden Substanz getränkt, getrocknet und dann aufgelockert und gekrempelt.

Bei Gichtwatte und geleimter Watte wird nur die Oberfläche imprägniert, indem z. B. die zu Schaum geschlagene Leimlösung mittels eines Spachtels gleichmäßig auf die Watte aufgetragen wird. Nach dem Trocknen wird die Gichttinktur mit weichem flachen und breiten Pinsel aufgestrichen.

Der Gehalt imprägnierter Verbandstoffe wird vielfach „aufs Hundert" angegeben, d. h. wieviel Teile des Imprägnierungsmittels auf 100 Tl. Watte oder Mull angewandt worden sind. Zweckmäßiger ist die Berechnung „vom Hundert", d. h. wieviel Teile Imprägnierungsmittel in 100 Tl. fertigem Verbandstoff enthalten sind. Diese Berechnungsweise fordern die meisten modernen Arzneibücher.

Über die chemische Prüfung imprägnierter Verbandstoffe vgl. HAGERs Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. II, S. 1010; dort auch S. 1014. Einzelvorschriften für imprägnierte antiseptische Verbandstoffe.

Gipsbinden. Gipsbinden werden zur Herstellung von Gipsverbänden bei Knochenbrüchen benutzt und in chirurgischen Kliniken meist nicht aus dem Handel bezogen, sondern selbst hergestellt. Gipsbindenmaschinen stellen z. B. LÜSCHER BÖMPER, Fahr bei Neuwied, her.

Gipsbinden werden unter luftdichtem Abschluß in Blechbüchsen oder paraffingetränkten Papphülsen aufbewahrt.

Literatur: HAGERs Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Berlin 1927, Bd. II, 999.

Herm. Emde.

Verdampfen s. Abdampfen, Bd. I, 1.

Verdampfungswärme. Die Verdampfungswärme ist diejenige Wärmemenge in *kg*-Calorien, welche zum Verdampfen von 1 *kg* der betreffenden Substanz aufgewendet werden muß. Die auf 1 Grammolekül bezogene Verdampfungswärme bezeichnet man als molare Verdampfungswärme. Zum Beispiel ist für Wasser die Verdampfungswärme bei 30° 579,6 und bei 100° 538,7, die molare Verdampfungswärme bei 100° 9,70. Vgl. auch Abdampfen, Bd. I, 4.

Literatur: K. ARNDT, Physikalisch-chemische Technik. 2. Aufl. Stuttgart 1923, S. 478–485. — LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin 1923. *K. Arndt.*

Vergällungsmittel s. Äthylalkohol, Bd. I, 742, und Natriumchlorid, Bd. VIII, 59.

Vergoldbronzen sind Legierungen von Kupfer mit Zinn oder Zink und Zinn, die in ihrer Farbe dem Gold ähneln und daher für kunstgewerbliche Gegenstände, Schmuckwaren u. dgl. gebraucht werden, wobei sie vielfach einen dünnen Überzug aus echtem Gold erhalten. Die Legierungen sind ihrem Charakter nach den Bronzen (Bd. II, 700) oder dem Rotguß (Bd. VIII, 856) zuzurechnen. Einige typische Zusammensetzungen sind folgende:

% *Cu*	65	73	80	84	91	95
% *Sn*	3	4	5	7	6	5
% *Zn*	32	23	15	9	3	–

E. H. Schulz.

Vergolden, Verkupfern, Versilbern u. s. w. s. Galvanotechnik, Bd. V, 492, 494, 496, und Metallüberzüge, Bd. VII, 514 ff.

Verodigen (BOEHRINGER & SÖHNE, Mannheim). Chloroformlösliche Bestandteile eines kalten wässerigen Auszuges aus den Blättern von Digitalis, nach *D. R. P.* 300 339. Schwach gelbgefärbtes, amorphes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in Petroläther. Reizloses Digitalispräparat. Tabletten zu 0,8 *mg*. *Dohrn.*

Veronal (*I. G.*) s. Diäthylbarbitursäure, Bd. III, 655.

Verseifen von Fetten s. Fettsäuren, Bd. V, 257, und Seife, Bd. IX, 363.

Verteiler s. Säureverteiler, Bd. IX, 11.

Verteilungssatz. Wenn die Lösung einer Substanz mit einem anderen Lösungsmittel, das im ersten beschränkt löslich ist, geschüttelt wird, so verteilt sich die gelöste Substanz auf beide Lösungsmittel, u. zw. derart, daß das Verhältnis ihrer Konzentrationen in den beiden Lösungsmitteln, der „Teilungskoeffizient" eine Konstante ist. Zum Beispiel ist für Bernsteinsäure in Wasser und Äther dieser Koeffizient $C_1 : C_2 = 5{,}3$ (also unabhängig von den absoluten Größen der Konzentration). Dieser einfache, von BERTHELOT aufgefundene Verteilungssatz ist eine Folgerung des Massenwirkungsgesetzes (Bd. VII, 486); er gilt unter der Voraussetzung, daß die gelöste Substanz in beiden Lösungen gleiche molekulare Beschaffenheit hat. Dagegen ist z. B. für die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol, weil sie in Benzol aus Doppelmolekülen besteht, gemäß dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis $C_1 : \sqrt{C_2}$ konstant. *K. Arndt.*

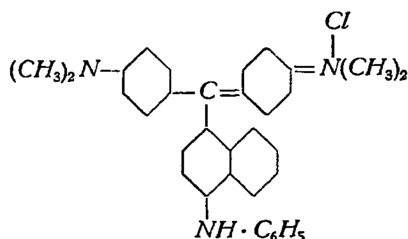
Vertilgungsmittel s. Schädlingsbekämpfung, Bd. IX, 119.

Vesuvin, verschiedene Marken (*Geigy, I. G.*), ist gleich Bismarckbraun, Bd. II, 395. Die R-Marke — auch von *Sandoz* — ist gleich Bismarckbraun R. *Ristenpart.*

Victormetall ist eine Neusilberlegierung (s. Bd. VIII, 105), die angeblich von Seewasser nur sehr schwer angegriffen werden soll und aus 50% *Cu*, 34,5% *Zn*, 15% *Ni* sowie kleineren Mengen von *Fe* und *Al* besteht. *E. H. Schulz.*

Vigantol (*I. G.* und *Merck*) ist durch Ultraviolettbestrahlung gewonnenes hochwertiges Vitamin D (s. auch Bd. X, 287), nach klinischen Einheiten eingestelltes Antirachiticum. Vigantol-Lebertran enthält neben D-Vitamin einen hohen Gehalt an Vitamin A. *Dohrn.*

Viktoriablau B (*Ciba, Geigy, I. G., Sandoz*), B Base (*Ciba, Geigy, I. G.*) ist der



1883 von CARO und KERN erfundene Naphthyldiphenylmethanfarbstoff nebenstehender Formel. Nach *D. R. P.* 27789 wirkt Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid auf Phenyl-α-naphthylamin ein. Statt Phenyl-α-naphthylamin wird bei der Marke R und R Base (*Ciba, Geigy, I. G.*) (gleich Neuviktoriablau B, Bd. **VIII**, 107) Äthyl-α-naphthylamin, bei 4 R (*Ciba, I. G.*) Methylphenyl-α-naphthylamin angewandt. Besonders die B Marke färbt auch nichttannierte Baumwolle in essigsaurem oder mit Alaun versetztem Bade. Wegen ihres klaren Tones werden die Farbstoffe auch noch gern auf Wolle und Seide gefärbt. Die RB-Marke (*Ciba*) ist gleich Brillantviktoriablau (Bd. **II**, 666). BD, 4 R und RS sind weitere Marken von *Sandoz.*

Viktoriaechtviolett 2 R extra (*I. G.*), 1910, ist ein saurer Wollfarbstoff. Er wird für ein licht- und alkaliechtes Marineblau verwendet, das mit Rongalit weiß ätzbar ist.

Viktoriamarineblau B, DK, 1905, und LH, 1908 (*I. G.*), sind saure Wollfarbstoffe, die L-Marken besonders lichtecht.

Viktoriareinblau B (*I. G.*), 1904, ist ein dem Viktoriablau nahestehender Farbstoff. Im Handel ist auch Viktoriareinblaubase B. *Ristenpart.*

Viktoriarubin O (*I. G.*) ist gleich Amaranth, Bd. **I**, 330.

Viktoriaviolett 4 BS (*Ciba, Sandoz*) ist gleich Azowollblau, Bd. **II**, 49. Verwandt ist die licht- und schweißechte Marke L für blumige, gut echte und gleichfärbende Marineblau auf Wolle. *Ristenpart.*

Vinnapas (*Consortium* bzw. DR. ALEXANDER WACKER, München) sind polymere Vinylacetate (s. d. Bd. **X**, 284, und Kunstharz, Bd. **VII**, 12). *F. Ullmann.*

Vinylverbindungen, die durch das Radikal, Vinyl, $H_2C{:}HC-$, gekennzeichnet sind, finden neuerdings Verwendung als Klebemittel sowie zur Bereitung von Lacken und Kunstharzen.

1. Vinylacetylenverbindungen. Vinylacetylen, ($CH_2{:}CH\cdot C{⋮}CH$), farblose Flüssigkeit von scharfem, aber süßlichem Geruch, der an den von synthetischem Butadien erinnert. *Kp* etwa 5°. Darstellung nach WILLSTÄTTER und WIRTH (*B.* **46**, 535 [1913]). Die Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Divinylacetylens (s. u.). Überführung durch Salzsäureanlagerung in Chloropren, $CH_2{:}CH\cdot CCl{:}CH_2$, durch dessen Polymerisation ein sehr zähes, nerviges, vulkanisiertem Weichgummi ähnliches Produkt entsteht (NIEUWLAND, *Journ. Amer. chem. Soc.* **1931**, 4206). Es ist weder plastisch noch thermoplastisch und kann nicht auf der Kautschukwalze verarbeitet werden. Unlöslich in Lösungsmitteln. Zerreißfestigkeit 140 kg/cm^2, Bruchdehnung: 800%, also etwa wie vulkanisierter Parakautschuk.

Divinylacetylen, $H_2C{:}CH\cdot C{⋮}C\cdot CH{:}CH_2$, (NIEUWLAND, l. c. S. 4197) (*A. P.* 1 811 959), farblose Flüssigkeit, färbt sich am Licht rasch gelb, von eigenartigem, lauchähnlichem Geruch. *Kp* etwa 83,5°. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Acetylen auf einen in schwacher Salzsäure suspendierten Brei von Kupferchlorür, Chlorammonium und Kupferpulver unter Schütteln bei Temperaturen bis 50°. Nach beendeter Acetylenaufnahme wird das Reaktionsprodukt zusammen mit Wasser im Ölbade abdestilliert und nach Abtrennung von der Wasserschicht durch Destillation im Vakuum gereinigt (Ausbeute 70—80% d. Th.). Der Katalysator ist wieder verwendbar. Als Nebenprodukt entsteht ein höheres Kondensationsprodukt (wahrscheinlich ein 1,5,7-Octatrien-3-in). Divinylacetylen ist äußerst gefährlich zu

handhaben. Es polymerisiert sich beim Stehen an der Luft leicht zu einem sehr explosiven, festen Harz. Nimmt man die Polymerisation durch Erwärmen in der Atmosphäre eines inerten Gases vor, so entsteht zunächst eine viscose Flüssigkeit und schließlich ein hartes, brüchiges (nicht explosives) Harz, das in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist (*A. P.* 1812541). Die flüssigen Zwischenprodukte können als synthetische, trocknende Öle Verwendung finden (*A. P.* 1812544 und 1812849).

2. ***Phenylvinylverbindungen.*** Styrol (Vinylbenzol) (s. Bd. VIII, 781 und Bd. VII, 12). Nachzutragen ist: Nach dem *E. P.* 340587 der *I. G.* erhält man Styrol und seine Homologen durch Überleiten von alkylierten aromatischen Verbindungen mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen in der Seitenkette (Äthylbenzol) in Dampfform über Katalysatoren (z. B. Kalk + Magnesia). Polymerisation: *I. G., E. P.* 341420. Nach dem *D. R. P.* 540552 der DEUTSCHEN LEGRIT GESELLSCHAFT M. B. H. lassen sich thermoplastische polymere Vinylverbindungen (Polyvinylacetat, Polystyrol) ohne oder mit Zusätzen nach dem „Spritzverfahren" verarbeiten. Die *I. G.* bringt Polystyrol als Trolitul in den Handel.

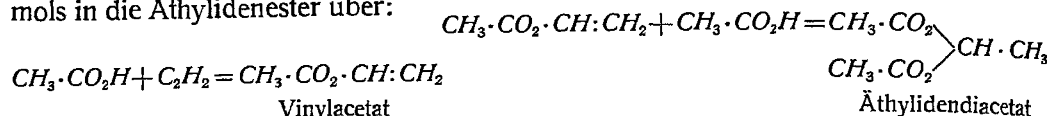
3. ***Vinylhalogenide.*** Vinylchlorid (s. Bd. VII, 12). Nachzutragen ist: Der von OSTROMISLENSKY behauptete Zusammenhang der Polyvinylchloride mit dem Butadienkautschuk wird von HARRIES bestritten (*A.* **395**, 216). Die Darstellung des Vinylchlorids erfolgt nach BILTZ (*B.* **35**, 3524) durch Salzsäureabspaltung aus Äthylenchlorid oder Äthylidenchlorid beim Überleiten der Dämpfe über auf dunkle Rotglut erhitzten Bimsstein. Darstellung aus Acetylen und gasförmiger Salzsäure durch Überleiten über katalytisch wirksame Substanzen, besonders Quecksilberchlorid, Träger Koks oder Bimsstein (*Griesheim, D. R. P.* 278249). Das *Consortium* erhält Katalysatoren von größerer Lebensdauer durch Verwendung von Substanzen mit großer Oberflächenaktivität, wie Silica-Gel oder aktiver Kohle, als Katalysatorträger (*E. P.* 339093). Aktive Kohle allein als Katalysator verwendet *I. G.* im *E. P.* 339727. Darstellung aus Acetylen, wässeriger Salzsäure und Quecksilberchlorid: *Griesheim, D. R. P.* 288584; OSTROMISLENSKY, *A. P.* 1541174. Weitere Patente: BRETEAU, *F. P.* 521801; PLAUSON; *A. P.* 1425130; *E. P.* 156120 u. a.

Polymerisation s. PLAUSON (*D. R. P.* 362750), mit Katalysatoren, wie Uranyl-Kobalt-Vanadin-Bleisalzen s. *Agfa* (*D. R. P.* 362666), mit Benzoylsuperoxyd s. OSTROMISLENSKY (*A. P.* 1721034). In diesem Patente finden sich auch Angaben über die verschiedenen Modifikationen des Polyvinylchlorids. Über lösliche und unlösliche Modifikationen des Polyvinylchlorids s. auch L. A. VAN DYK (*E. P.* 255837 und 260550), OSTROMISLENSKY (*A. P.* 1791009); vgl. dazu STAUDINGER, BRUNNER und FEIST über Polyvinylbromid (*Helv. chim. Acta* **13**, 805; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 3531). Plastische Massen aus Celluloseestern und Vinylverbindungen (auch Vinylchlorid und -bromid) erhält die CELLULOID CORP. (*E. P.* 308657, 308658).

Verwendung: Das monomere Vinylchlorid wird von der CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP., New York, als Kältemittel vorgeschlagen (*A. P.* 1765211). Vinylchlorid wird von dieser Firma in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Das *Consortium* chloriert Vinylchlorid zu 1,1,2-Trichloräthan (*E. P.* 341781); s. auch *I. G., D. R. P.* 489454. Polyvinylchlorid scheint weniger für sich allein als in Verbindung mit Polyvinylacetat und Polystyrol für Lacke, Filme und Kunstmassen Verwendung zu finden (*Du Pont, E. P.* 312049, 319587, 319588 u. a.). Derartige Produkte sind in den Vereinigten Staaten unter dem Namen Vinylite im Handel. (Die Bezeichnung wird aber auch für reine Polyvinylacetate gebraucht.) Verwendung von Polyvinylchlorid für photographische, von statischen Ladungen freie Filme: STINCHFIELD [KODAK], *A. P.* 1627935.

4. ***Vinylester organischer Säuren.*** Die organischen Vinylester sind erstmals von *Griesheim* (*D. R. P.* 271381) bei der Einwirkung von Acetylen auf Carbonsäuren in Gegenwart von Quecksilberkatalysatoren als Zwischenprodukte

festgestellt worden. Sie gehen bei dieser Reaktion unter Anlagerung eines zweiten Säuremols in die Äthylidenester über:



$CH_3 \cdot CO_2H + C_2H_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH{:}CH_2$ Vinylacetat

$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH{:}CH_2 + CH_3 \cdot CO_2H = (CH_3 \cdot CO_2)_2 > CH \cdot CH_3$ Äthylidendiacetat

Die ersten wirtschaftlichen Herstellungsverfahren für Vinylester organischer Säuren brachte das *Consortium*. Im *D. R. P.* 483 780 wird für schleunige Entfernung des gebildeten Vinylesters aus der Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Entstehen gesorgt und dadurch die Bildung von Äthylidendiestern verhindert. Die Vinylester entstehen nach diesem Durchtreibverfahren in ausgezeichneter Ausbeute unter sehr guter Apparaturausnutzung. Im *D. R. P.* 403 784 hat das *Consortium* ein weiteres grundsätzlich neues Verfahren angegeben. Darnach wird Acetylen mit Carbonsäuren in Dampfform über geeignete erhitzte Katalysatoren geleitet. Die Reaktionskomponenten werden gemäß *D. R. P.* 485 271 zweckmäßig über den Katalysator rasch hinweggetrieben. Es werden dadurch einerseits Katalysatorstörungen und Bildung von Nebenprodukten vermieden und andererseits Katalysatorhaltbarkeit und Leistung ganz erheblich gesteigert. Die Verfahren des *Consortiums* werden von der DR. ALEXANDER WACKER GES. in Burghausen im technischen Maßstabe ausgeführt.

Varianten des Quecksilberverfahrens u. a.: CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO., LTD., Montreal, *A. P.* 1 638 713 und 1 710 197; *Du Pont*, *A. P.* 1 786 647; IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., London, *E. P.* 351 318.

Eigenschaften: Esterartig riechende Flüssigkeiten. Vinylacetat $Kp_{739\,mm}$ 70,5 bis 71,5°; $D_{15}{}^{0} = 0{,}922$. Vinylbutyrat *Kp* 112—114°.

Über die Kinetik der Verseifung von Vinylacetat s. A. SKRABAL und A. ZAHORKA (*Monatsh. Chem.* **48**, 459). Die hervorstechende Eigenschaft der Vinylester ist, sich im Licht und unter dem Einfluß von Katalysatoren zu polymerisieren. Die Kinetik der Polymerisation von Vinylacetat s. H. W. STARKWEATHER und G. B. TAYLOR (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 767). Stabilisierung von monomeren Vinylestern durch Kupfer: *I. G.*, *D. R. P.* 503 919. Verhinderung der Polymerisation durch Schwefelzusatz: CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO., *A. P.* 1 768 434.

Verwertung: Herstellung von reinem quecksilberfreiem Acetaldehyd durch Verseifung von Vinylestern (*Consortium*, *E. P.* 288 213). Umesterung von Vinylestern mit Alkohol (*Consortium*, *E. P.* 314 646). Das *Consortium* gab ferner ein elegantes Darstellungsverfahren von Essigsäureanhydrid aus Vinylacetat an, bestehend im Erhitzen mit Essigsäure in Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Es entstehen Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd, der als Essigsäure wieder in den Prozeß zurückkehrt (*D. R. P.* 503 131, 526 775, 526 797 und 537 363). Die *I. G.* (*D. R. P.* 496 280) schlägt das Reaktionsprodukt von Vinylacetat und Basen als Schädlingsbekämpfungsmittel vor. Durch Kondensation von Vinylestern mit aromatischen Hydroxylverbindungen erhält die *I. G.* (*F. P.* 675 688) Kunststoffe. Die SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUE RHÔNE-POULENC (*E. P.* 325 115) stellt durch Behandlung von Vinylestern mit Halogenen Dihalogenäthylester her. Eine wichtige Verwendung der Vinylester ist die Überführung in ihre Polymerisationsprodukte (s. auch Bd. **VIII**, 12).

Die Polyvinylester wurden zuerst von *Griesheim* (*D. R. P.* 281 687) aus organischen Vinylestern durch Belichtung, Erhitzung od. dgl. hergestellt. Im *D. R. P.* 281 268 wird die Polymerisation durch Katalysatoren, wie Superoxyde, Perborate, Silberoxyd, ausgelöst. Diese Polymerisationsprodukte vermochten keine Bedeutung zu erlangen, bis vor einigen Jahren das *Consortium* neue Herstellungs- und Verwertungsverfahren auffand. Das *Consortium* zeigte die Existenz verschiedener Polymerisationsstufen des Vinylacetats, z. B. im *D. R. P.* 446 562 diejenige der spritlöslichen Modifikation, und lehrte im *D. R. P.* 490 041 die Beherrschung der an sich stürmischen Polymerisationsreaktion, so daß der Herstellung der Polyvinylester im

großen Maßstabe der Weg geöffnet war. Weitere Herstellungspatente des *Consortiums* sind *D. R. P.* 431 146 und 490 040. Die *I. G.* (*D. R. P.* 449 115) polymerisiert Vinylester mit Acetaldehydzusatz. Ähnlich CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO. LTD., im *A. P.* 1 725 362; s. ferner DU PONT, *E. P.* 319 587, 319 588, 319 590.

Eigenschaften: Die Polyvinylester sind helle, glasklare, geruch- und geschmacklose Körper. Die Polyvinylacetate sind feste, zähe, nervige Massen, die in ihren Eigenschaften zwischen Harz und Kautschuk stehen. Sie zeichnen sich durch Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen und völlige Lichtbeständigkeit aus. Je nach den Polymerisationsbedingungen werden Polymere vom *Mol.-Gew.* 3000 bis 20 000 erhalten. Die Niedrigpolymeren sind leicht schmelzbar, die Höchstpolymeren unschmelzbar und besonders zäh; die Niedrigpolymeren sind leicht löslich, z. B. können bequem 60%ige Lösungen in Sprit hergestellt werden. Die Höchstpolymeren sind sehr schwer löslich, in Sprit und Benzol unlöslich. Über Polyvinylacetat s. auch H. STAUDINGER, *B.* **60**, 1782 [1927]; Reinigen von Polyvinylacetat s. *I. G.*, *D. R. P.* 545 441.

Verwendung: Von den Polyvinylestern werden die Polyvinylacetate von der *I. G.* als Mowilithe, nach dem Verfahren des *Consortiums* von der DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT, München, als Vinnapase in den Handel gebracht. In Amerika sind Polyvinylprodukte unter dem Namen Vinylite auf dem Markt.

Die Lichtdurchlässigkeit, ihre völlige Lichtbeständigkeit, die ein nachträgliches Vergilben ausschließt, ein vorzügliches Haften auf Holz, Leder, Metall, empfehlen die Polyvinylester ganz besonders als Lackrohstoff und Lackbestandteil. Auf diesem Gebiete gibt es eine Reihe von Patenten: *I. G.*, Polyvinylesterlacke, *D. R. P.* 290 544 und 291 299; Imprägnieren, *E. P.* 319 364; Glühlampenlack, *E. P.* 315 311; Mundstückbelag, *D. R. P.* 516 716; Farblacke, *D. R. P.* 524 888; *Consortium*, Spritlacke, *D. R. P.* 514 435; Spachtelmasse, *D. R. P.* 545 281; Lackleder, *D. R. P.* 538 074; Rostschutz, *E. P.* 314 499; Celluloselacke, *Can. P.* 298 857; Mischlacke, *F. P.* 712 590; *Du Pont*, Lack, *A. P.* 1 780 652.

Die Lackindustrie sucht einen Lack, der die guten Eigenschaften des Öllacks mit denjenigen des Nitrocelluloselackes vereinigt. Ein solches Kombinationsprodukt fand das *Consortium* (*D. R. P.* 548 151) durch gemeinsame Polymerisation von Vinylester und Standöl. Dieses Produkt wird nach dem Verfahren des *Consortiums* hergestellt und unter dem Namen Olovin von der DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT, München, in den Handel gebracht.

Weitere Verwendungen des Polyvinylacetats: vom *Consortium* als Klebstoff, *D. R. P.* 471 278; für Metallseifen, *D. R. P.* 488 638; als Kappensteife, *A. P.* 1 822 526; für Schallplatten und andere Preßartikel, *F. P.* 718 147; kautschukähnliche Massen durch Vulkanisation, *D. R. P.* 451 692. Von der *I. G.*: kautschukähnliche Massen, *F. P.* 656 049; unlösliche Kunstmassen, *E. P.* 322 157; abwaschbare Tapeten, *E. P.* 344 113.

Besonders hervorgehoben sei die vom *Consortium* gefundene ausgezeichnete Verwendbarkeit von Polyvinylestern zur Herstellung von splittersicherem Glase durch Verkleben mit und ohne Zwischenfolie, gemäß *D. R. P.* 471 278; *Schweiz. P.* 676 299; s. auch SOCIÉTÉ DES USINES RHÔNE-POULENC, *F. P.* 688 884.

5. Polyvinylalkohol. Durch Verseifen von Polyvinylestern ist es dem *Consortium* gemäß *D. R. P.* 450 286 und 516 996 gelungen, den hypothetischen Vinylalkohol in seiner polymeren Form zu erhalten. Eine Variante dieses Verfahrens s. *I. G.*, *D. R. P.* 514 593, 515 780 und 528 741.

Der Polyvinylalkohol, $(CH_2:CH\cdot OH)_x$, ist ein geruchloses, geschmackloses, nahezu weißes Pulver. Verbrennungswärme 5902 *cal.* In Wasser, Glycerin und Glykol löslich, sonst unlöslich. Über den Polyvinylalkohol s. WILLY O. HERRMANN und WOLFRAM HAEHNEL, *B.* **60**, 1658 [1927]; STAUDINGER, *B.* **60**, 1782 [1927].

Polyvinylalkohol verhält sich wie ein Kolloid und ist als Schutzkolloid zu verwerten, s. *Consortium, D. R. P.* 451 113. Er dient als Ausgangsprodukt für andere Polyvinylverbindungen (*Consortium, D. R. P.* 480 866). Besonders hervorgehoben sei das Polyvinylformaldehydacetal, das durch die außerordentliche mechanische Widerstandsfähigkeit seines Films ausgezeichnet ist, s. *Consortium, D. R. P.* 507 962. Herstellung von Polyvinylnitrat, *Consortium, D. R. P.* 537 303. Anpasten von Druckfarben, *I. G., Schwz. P.* 691 070.

*6. **Vinyläther.*** Die Körper dieser Klasse waren bis vor kurzem schwer zugänglich.

Divinyläther, $CH_2{:}CH-O-CH{:}CH_2$, ist auch heute noch nicht wirtschaftlich befriedigend herstellbar. SEMMLER (*A.* **241**, 114) erhielt ihn aus Divinylsulfid und Silberoxyd als Flüssigkeit mit dem *Kp* 39°. In Anlehnung an das Verfahren von CRETCHER, KOCH und PITTENGER (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 299), das von HIBBERT, PERRY und TAYLOR (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 283) verbessert war, haben RUIGH und MAJOR (*Chem. Ztrlbl.* **1931**, II, 1401) durch Behandlung von β,β'-Dichlordiäthyläther mit geschmolzenem Ätzkali bei 200—250° den Divinyläther in einer Ausbeute bis 38% erhalten. Im Gegensatz zu den früheren Autoren geben sie den Kp_{760} zu 28,3 ± 0,2° an. Durch katalytische Reduktion in Gegenwart von Platin ließ sich der Divinyläther zu 15% in Diäthyläther überführen. Von verdünnten Säuren wird er rasch zu Acetaldehyd hydrolysiert. Die von HIBBERT (*Can. P.* 302 437) vorgeschlagene Polymerisation mit Hilfe von Benzoylsuperoxyd ergab Ausbeuten von 5—25%.

Die Vinylalkyläther und Vinylaryläther sind neuerdings wirtschaftlich zugänglich geworden. WISLICENUS (*A.* **192**, 106) erhielt den Vinyläthyläther 1878 durch Einwirkung von Natrium auf Chloracetal bei 130—140°. CLAISEN (*B.* **31**, 1021) gewann ihn aus Diäthylacetal durch längeres Kochen mit P_2O_5 in Gegenwart von Chinolin. Den Ausgangspunkt für die Entwicklung der technischen Verfahren für die Herstellung von ungesättigten Äthern aller Art bilden die Arbeiten von SIGMUND und UCHANN (*Monatsh. Chem.* **51**, 234 [1929]). Sie spalteten aus den verschiedenen Acetalen durch Überleiten der Dämpfe über erhitzte Tonstücke 1 Mol Alkohol ab.

Die *I. G.* hat gemäß *D. R. P.* 525 836 dieses Verfahren durch die Verwendung von fein verteilten Edelmetallen als Katalysatoren verbessert. Das *Consortium* hat gemäß *F. P.* 710 602 das thermische Verfahren durch Schaffung von Katalysatoren verbessert, die einen großen Durchsatz und damit zugleich die Anwendung verhältnismäßig hoher Temperaturen ermöglichen. Das Verfahren liefert die 10fache Leistung der Arbeitsweise nach dem *I. G.*-Patent.

Die *I. G.* hat sich ferner die Reaktion $CH_2{:}CHCl + NaOR = NaCl + CH_2{:}CH \cdot OR$ schützen lassen, wobei R ein Alkyl oder Aryl und das Vinylchlorid auch substituiert sein kann (*F. P.* 684 722). Statt von Vinylchloriden kann man dabei auch von den Chloriden des Äthylens oder Äthylidens ausgehen (*E. P.* 341 074). (Vgl. *D. R. P.* 513 679 und die Zusatzanm. J 36576 IV 12 o.)

Einen Überblick über die Siedepunkte gibt die folgende Zusammenstellung:

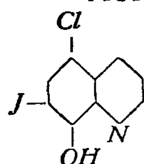
Vinyläthyläther	*Kp*	36° $D_{15°} = 0,7625$	Vinyl-β-naphthyl-äther	*Kp*	gegen 264° Fp. 33°
Vinylbutyläther	„	92—93°	Vinyl-α-naphthyl-äther	„	258—259°
Vinyl-o-kresyl-äther	„	168—170°	Isopropenyläthyläther	„	62—63°
Vinyl-m-kresyl-äther	„	175—177°	Dimethylvinyl-äthyl-äther	„	70—72°
Vinylphenyläther	„	157—158°			

Die größten Aussichten für eine technische Verwertung scheint der Vinyläthyläther zu bieten. Seine Polymerisierbarkeit mit Jod hat schon WISLICENUS (l. c.) festgestellt. Wertvollere Polymerisationsprodukte erhält man bei Verwendung saurer Katalysatoren, z. B. $SnCl_4$ (*D. R. P.* 524 189 der *I. G.*). Die Polymerisate sind je nach ihrer Herstellung halbfeste bis feste, bräunliche bis farblose elastische Körper. Beim Erhitzen gehen sie in kautschukähnliche Massen über, die bei weiterem Er-

hitzen unlöslich werden und dann eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen und Wärme zeigen. Im übrigen sind die ungesättigten Äther infolge ihrer großen Neigung zur Anlagerung von Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Halogenen u. s. w. Ausgangsstoffe für Synthesen der verschiedensten Art.

Willy O. Herrmann.

Vioform (*Ciba*), Jodchloroxychinolin, hergestellt nach *D. R. P.* 117767, indem ein Alkalisalz des 5-Chlor-8-oxychinolins in wässeriger Lösung mit Jodjodkalium oder mit Jodkalium und Hypochloriten behandelt wird. Graugelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, *Schmelzp.* 177–178°. Jodgehalt 41,5%. Jodoformersatz. *Dohrn.*



Violett B (*Ciba*) entspricht Gentianaviolett (Bd. V, 603); 5 BO (*Ciba*) entspricht Krystallviolett (Bd. VII, 833); 4 RN (*Ciba*) entspricht Dahlia, Bd. III, 520.

Visbaschwarz B, G (*Geigy*), basische Farbstoffe für Kunstseide ohne Vorbeize mit blumiger Übersicht.

Viscolanschwarz B und **Viscoschwarz** (*Sandoz*) sind substantive Azofarbstoffe für Viscose. *Ristenpart.*

Viscosefilme s. Bd. III, 160; **Viscoseseide** s. Bd. VII, 57.

Viscosemarineblau P (*Ciba*) dient für Marineblau auf leicht streifig färbender Viscose. S. auch Spezialviscosemarineblau (Bd. IX, 571). *Ristenpart.*

Vitamine können vorläufig als eine Gruppe von organischen Nahrungsbestandteilen von spezifisch biologischer Wirksamkeit definiert werden, die im Pflanzen- und Tierreich in weiter Verbreitung vorkommen, weder den Eiweißkörpern noch den Kohlenhydraten noch den Fetten streng zugerechnet werden können und trotz der kleinen Menge, in der sie in der Nahrung auftreten, für Wachstum und Erhaltung der tierischen Organismen unentbehrlich sind (F. HOFMEISTER). Der von FUNK 1912 geschaffene, seither populär gewordene Name Vitamine und die Bezeichnung der durch ihren Mangel veranlaßten Krankheiten als Avitaminosen bezogen sich auf das Beri-Beri-Vitamin und die Beri-Beri-Krankheit, die den Anstoß für die breite Entwicklung der Vitaminforschung gegeben haben. Tatsächlich besitzt der Beri-Beri-Schutzstoff (Vitamin B_1) den Charakter einer Stickstoffbase. Mit dem Fortschreiten der Erkenntnis hat die Bezeichnung „Vitamine" und „Avitaminose" eigentlich ihre Berechtigung verloren, denn gerade die am besten erforschten Vitamine (A und D) leiten sich gewiß von stickstofffreien Stoffen ab. Andere Bezeichnungen sind „Akzessorische Faktoren der Kost" (F. G. HOPKINS), „Akzessorische Nährstoffe" (F. HOFMEISTER), „Ergänzungsstoffe" (H. SCHAUMANN), „Extraktstoffe" (H. ARON), „Komplettine" (R. BERG).

Bekanntlich bilden neben dem Sauerstoff der Luft, Wasser und gewissen anorganischen Stoffen (Salzen) die eigentlichen Nährstoffe Eiweiß, Fette und Kohlenhydrate (vgl. Nährpräparate, Bd. VII, 776) die Grundpfeiler der Ernährung, zu denen sich Rohfaserstoffe und „Genußstoffe" gesellen. Schon 1906 sprach HOPKINS auf Grund von längst bekannten Wahrnehmungen bei Skorbut und Rachitis den Gedanken aus, daß für die Bedürfnisse des tierischen Organismus ein Gemenge der bekannten Nährstoffe nicht ausreichend sei. Seine Worte kennzeichneten am besten den Stand der Wissenschaft vor Beginn der eigentlichen Vitaminforschung: „Kein Tier kann von einem Gemisch von reinem Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat leben, auch nicht, wenn die notwendigen anorganischen Salze sorgfältig zugeführt werden. Bei manchen Krankheiten, z. B. Rachitis und besonders bei Skorbut, hatten wir schon seit langen Jahren Kenntnis von einem diätetischen Faktor, aber obwohl wir aus Erfahrung diese Krankheiten bessern können, liegen die wirklichen Irrtümer in der Ernährung bis zum heutigen Tage noch ganz im Dunkeln. Sie umfassen sicherlich diese minimalen Stoffe, die ich im Auge habe."

Im Jahre 1897 machte der holländische Arzt A. EIJKMAN die Entdeckung, daß die Beri-Beri-Krankheit, speziell der Hühner, die Polyneuritis gallinarum, durch den Mangel eines spezifischen Stoffes in der Nahrung veranlaßt sei. Er beobachtete als Gefängnisarzt auf Java, daß die Hühner, welche ausschließlich mit gekochtem, geschältem statt mit rohem, ungeschältem Reis ernährt wurden, an einer Lähmung der Extremitäten erkrankten, die ganz das Bild der Beri-Beri-Krankheit seiner

Patienten darbot. Es war somit die Erzeugung einer experimentellen Polyneuritis gallinarum (Beri-Beri) gegeben und diese Krankheit ebenso wie Skorbut und Rachitis als „Insuffizienz-Krankheit“ erkannt. Sie entstand bei einseitiger Ernährung mit poliertem Reis; die Entfernung der holzigen äußeren Fruchthüllen (Spelze), des Fruchthäutchens (Silberhäutchen) und der anhängenden Aleuron-Zellschicht durch die Reispoliermaschine macht den Reis zu einem insuffizienten Nahrungsmittel. Die gesonderte Zugabe des Entfernten heilte die Krankheit. Später wurde gezeigt, daß der in die Fruchthülle eingebettete Keimling des Reiskornes vorwiegend die wirksame Substanz enthielt (McCollum und Davis) und daß außerdem beim Schälen des Reises notwendige Eiweißstoffe und Salze beseitigt werden. Eijkman glaubte, den Wirkstoff ausschließlich in anorganischen Bestandteilen suchen zu müssen. Funk (1911) isolierte hingegen gemeinsam mit Teruuchi aus der Reiskleie einen fast phosphor- und salzfreien Extrakt, der in minimalster Menge, subcutan injiziert, heilend wirkte, erkannte seinen Charakter als Stickstoffbase und kennzeichnete die neue Ära der Vitaminforschung, die derzeit noch im vollen Fluß und steten Wandel eines am Beginn der Erschließung stehenden Forschungsgebietes ist.

Typische Avitaminosen sind: 1. Beri-Beri, die vor allem durch degenerative Veränderungen des Nervensystems gekennzeichnet ist. 2. Wachstumsstillstand und mit dem Tod endende Körpergewichtsabnahme, veranlaßt durch Mangel an A-Vitaminen und wahrscheinlich B-Vitaminen. 3. Xerophthalmie und Keratomalacie, Augenerkrankungen, bei denen es zunächst zu Wimpernausfall, Lichtscheuheit, dann zu Geschwüren und Einschmelzung der Hornhaut, also endlich zu Erblindung kommt. Mit diesem typischen Krankheitsbild zeigen sich andere Störungen, so vor allem das Aufhören des Knochenwachstums, Degeneration der Leberzellen, Blutplättchenschwund, Atrophie der Dünndarmzotten. Ursache der Erkrankungen ist auch hier das Fehlen von Vitamin A. 4. Rachitis, englische Krankheit, die unter Knochenveränderung einhergehende Erkrankung vorwiegend Jugendlicher, bei der das Fehlen von Vitamin D eine Rolle spielt. 5. Skorbut und Möller-Barlowsche Krankheit, d. i. der Skorbut des Kindesalters. Diese Avitaminosen sind gekennzeichnet durch Blutungen in allen Organen, besonders des Bindegewebes und der Muskulatur, vor allem aber des Zahnfleisches, das, ebenso wie die Zahnpulpa, alsbald destruktive Veränderungen zeigt, ferner durch Veränderungen des Knochenmarkes. Ursache ist Fehlen von Vitamin C. Es ist längst bekannt, daß der Skorbut durch mangelhafte, einseitige Ernährung, wie sie bei langen Segelschiffahrten, Expeditionen, Feldzügen, in Kriegszeiten auch in Städten (z. B. während des Weltkrieges und den folgenden Jahren in Berlin) eintreten kann, verursacht ist, und daß man sie durch Zufuhr von Citronensaft und frischem Gemüse heilen kann. So berichtet der österreichische Regimentsarzt Kramer, anläßlich einer schweren Skorbutepidemie einer Feldarmee in Ungarn, bereits im Jahre 1720, daß nichts helfe als „grüne Gemüse, Apfelsinen, Limonen, Citronen, deren präservierte Pülpe oder Saft“. 6. Auch Sterilität kann durch Mangel an einem Vitamin, dem Vitamin E, veranlaßt sein.

Ob Pellagra, eine in Nordamerika, aber auch in Rumänien, in Italien, auftretende, der Beri-Beri ähnliche offenbare Ernährungskrankheit, welche durch Erythem der Haut, entzündliche Erscheinungen der Mundhöhle, des Magen-Darm-Kanales und Degenerationsprozesse im Centralnervensystem gekennzeichnet ist, eine echte Avitaminose (Mangel an B_2) oder vorwiegend durch Mangel an lebenswichtigen Aminosäuren (vgl. Eiweiß, Bd. IV, 341) veranlaßt ist, ist noch nicht völlig geklärt.

Typisch bei Vitaminmangel jeder Art ist Hilflosigkeit, Schwäche, bei A und C vor allem auch mangelhafte Resistenz der Erkrankten gegen Infektionen.

Man unterscheidet systematisch am besten zwischen den fettlöslichen und den wasserlöslichen Vitaminen. Daß mit Äther völlig extrahierte Nahrung nicht imstande ist, das Leben von Versuchstieren zu erhalten, hatte schon Stepp (1909) festgestellt. Fettlöslich sind das Vitamin A, D und E, wasserlöslich sind Vitamin B_1, B_2 und C.

Viele Anzeichen sprechen dafür, daß das ***Vitamin A*** dem Carotin nahesteht und daß dieser in der Natur weitverbreitete gelbe Pflanzenfarbstoff das Provitamin vorstellt (P. Karrer, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 918 [1929]). Jedenfalls ist hochgereinigtes Carotin als der zur Zeit wirksamste A-Vitamin-Faktor anzusehen, von dem schon 0,002—0,005 *mg* (d. i. 2—5 γ) pro Tag für die Erhaltung des Wachstums der Ratte genügen (B. und H. von Euler, Klinische Wochenschrift **9**, 916 [1930]; v. Euler, Demole, Karrer und Walker, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1078 [1930]). Das Carotin, das schon 1831 (Wackenroder) aus der Mohrrübe isoliert wurde, ist ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{40}H_{56}$, der in kupferglänzenden, tiefroten Krystallen, *Schmelzp.* 182—184°, krystallisiert (R. Willstätter, *A.* **355**, 1 [1907]).

Er gehört zu den Carotinoidfarbstoffen oder Lipochromen, fettlöslichen aliphatischen Naturstoffen, die außer im Pflanzenreich vielfach mit Chlorophyll vergesellschaftet (Karotte, Tomate, Vogelbeere, Safran, in grünen Blättern u. s. w.) auch im Blut bzw. Serum, in der Leber, im Ovar, dem Eidotter vorkommen. Sie bestehen aus langen offenen Ketten mit konjugierten Doppelbindungen, Polyenen, und zeigen mit zunehmender Länge der Kette Farbvertiefung von Farblos über Gelbrot bis Blau.

Ihre stark ungesättigte Natur, ihre leichte Reaktion mit Sauerstoff legt die Vermutung nahe, daß die Vitaminwirksamkeit in der Vermittlung lebenswichtiger oxydativer Prozesse begründet ist.

Von den anderen vielfach auch sauerstoffhaltigen Carotinoiden (Xanthophyll, Crocetin, Lycopin, Bixin, Lutein u. s. w.) scheint aber nur das Carotin dem Vitamin A nahezustehen. Die Wirkung zeigt sich nur bei peroraler, nicht subcutaner Darreichung; der eigentliche Wirkstoff scheint demnach erst durch Umwandlung im Verdauungstractus, wahrscheinlich in der Leber, zu entstehen. Im Lebertran ist ein Vitamin-A-Wachstums-Faktor enthalten, der mit Carotin nicht identisch ist, vielleicht aber aus ihm entstanden ist. Neuerdings ist es gelungen, das Carotin in eine optisch aktive (α-Carotin) und eine optisch inaktive (β-Carotin) Form zu zerlegen, die beide A-Vitamin-Wirksamkeit besitzen. Aus dem β-Carotin kann ein Isocarotin, offenbar ein drittes Isomeres, als Umlagerungsprodukt erhalten werden, das keinen Wachstumseinfluß hat (R. KUHN und E. LEDERER, *B.* 65, 637 [1932]). Die 3 Isomeren sind durch verschiedene Lichtabsorption gekennzeichnet (R. KUHN und E. LEDERER, *Naturwiss.* **19**, 306 [1931]; *B.* **64**, 1349, 1859 [1931]).

Mit $SbCl_3$ in Chloroformlösung liefern die Carotinoide eine schnell verblassende Blaufärbung, die mit den farbigen Standardgläsern des LOVIBONDschen Tintometers gemessen werden kann, eine der wenigen chemischen Reaktionen, mit denen man den Vitamingehalt von Nahrungsmitteln und Nährpräparaten bestimmen kann, wenngleich diese Reaktion nicht spezifisch für das allein wirksame Carotin ist.

Das antirachitische ***Vitamin D*** ist wie das Vitamin A im Lebertran enthalten, aber durch seine Sauerstoffresistenz von diesem deutlich unterschieden, was frühzeitig eine Differenzierung der beiden lipoidlöslichen Stoffe ermöglichte. Es ist als ein durch Ultraviolettbestrahlung isomerisiertes Ergosterin erkannt worden, von dem schon 0,001 *mg* pro Tag genügen, um rachitische Ratten zu heilen (A. WINDAUS und POHL). Das Ergosterin, ein dem Cholesterin nahe verwandtes, es regelmäßig in kleinen Mengen begleitendes, 3fach ungesättigtes Sterin (vgl. Bd. **IX**, 698, und Vigantol, Bd. **X**, 281), besitzt die Formel $C_{27}H_{42}O$. Es findet sich besonders in Hefe und im Mutterkorn, wahrscheinlich aber überall im Tier- und Pflanzenreiche, so in den meisten Nahrungsmitteln, ferner in den Geweben und der menschlichen Haut, und so erklärt sich die schon längere Zeit bekannte (HULDSCHINSKY 1919) antirachitische Wirkung der Sonnen- und künstlichen Ultraviolettbestrahlungen (STEENBOCK und HESS). Bei der Bestrahlung werden die 3 Doppelbindungen und die Hydroxylgruppe des Ergosterins nicht verändert. Es verliert jedoch seine Digitoninfällbarkeit und kann so abgetrennt werden.

Das jetzt auch krystallinisch erhaltene eigentliche Vitamin wird als D_2 bezeichnet (*Schmelzp.* 115–116°). Es wird am besten durch Bestrahlung des Ergosterins mit dem kurzwelligen unfiltrierten Licht des Magnesiumfunkens erzeugt. Die antirachitische Grenzdosis des reinen Stoffes beträgt bei der Ratte 0,01 γ, die toxische Grenzdosis (das Vitamin besitzt neben seiner heilenden auch eine deutliche Giftwirkung) bei der Maus 0,05–0,075 *mg* (A. WINDAUS, O. LINSERT, A. LÜTTRINGHAUS und P. WEIDLICH, *A.* **492**, 234 [1931]). 1 Mol Vitamin D_2 bildet mit 1 Mol Lumisterin, d. i. ein ebenfalls dem Ergosterin isomerer, physiologisch unwirksamer und ungiftiger Alkohol, eine Molekülverbindung, die als Vitamin D_1 bezeichnet wird. Dieses Vitamin D_1 wird vorteilhaft durch Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolettlicht (Chromfunken oder Quecksilberdampflicht, Wellenlänge über 280 μμ) erzeugt. Lumisterin läßt sich durch unfiltriertes Licht des Magnesiumfunkens in D_2 überführen; das Lumisterin scheint ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom Ergosterin zum Vitamin D_2 zu sein (A. WINDAUS, R. DITHMAR und E. FERNHOLZ, *A.* **493**, 259 [1932]).

Am auffallendsten sind die optischen Veränderungen bei der vitaminisierenden Bestrahlung, die das Ergosterin als das D-Provitamin entdecken ließen. Unbestrahltes Ergosterin zeigt im Ultraviolettlicht 2 starke Absorptionsmaxima bei 272 und 280 μμ, die bei der Bestrahlung sich deutlich verschieben; ferner findet eine Abschwächung der Linksdrehung, ja bei langer Bestrahlung eine Inversion der Drehung statt. Längere Bestrahlung vernichtet wieder die Wirksamkeit; auch entstehen neben dem D-Vitamin aus dem Ergosterin ähnliche, aber nicht vitaminartige Produkte.

Übergroße Dosen von bestrahltem Ergosterin erzeugen schwere Schädigungen, Stauungshyperämien, Gefäßverkalkung, und auch längere Zeit gegebene kleinste Dosen sollen schleichende Schäden erzeugen (M. SCHMIDTMANN, Klinische Wochenschrift **9**, 1629 [1930]). Die toxische Dosis beträgt aber mehr als das 1000fache der therapeutischen Dosis.

Vitamin E, das Fortpflanzungsvitamin (EVANS und BISCHOP), soll sehr stabil und in der Natur außerordentlich verbreitet sein; ist noch sehr wenig erforscht.

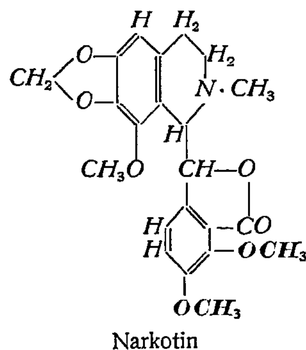
Von den wasserlöslichen Vitaminen ist nur das antineuritische (***Beri-Beri-Vitamin*** B_1) chemisch genauer definiert, aber mit keinem bisher bekannten Stoff in

Beziehung gebracht worden. Es wurde von B. C. P. JANSEN und W. F. DONATH aus Reiskleie durch Adsorption an Fullererde und Fällung der Fremdstoffe mit Silber- und Quecksilbersalzen isoliert und krystallinisch erhalten (*Chem. Weekbl.* **23**, 201 [1926]). Es sollte die Formel $C_6H_{10}ON_2$ besitzen; die beiden Stickstoffatome sollten einem Imidazol- oder Pyrimidinring angehören. 0,0024 *mg* (2 γ) täglich genügen für die Erhaltung eines „Polierten-Reis-Vogels", 0,5—1 *mg* für den Menschen (A. G. VAN VEEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **50**, 200 [1931]). Neuerdings wurde aus 100 *kg* autolysierter Brauereihefe das krystallisierte B_1-Vitamin in einer Ausbeute von 70 bis 80 *mg* isoliert, ein durch Alkali leicht abspaltbarer Schwefelgehalt sichergestellt und die Formel $C_{12}H_{17}ON_3S$ wahrscheinlich gemacht (A. WINDAUS, R. TSCHESCHE, A. RUHKOPF, F. LAQUER und F. SCHULZ, *Ztschr. physiol. Chem.* **204**, 123 [1932]; R. TSCHESCHE, *Chem.-Ztg.* **1932**, 166).

Von dem wasserlöslichen Vitamin-B-Komplex der Reiskleie wurde noch ein offenbar typischer Wachstumsfaktor B_2, der das Antipellagraprinzip darzustellen scheint, und vielleicht ein drittes Vitamin B_3 abgetrennt. Gewisse Mikroorganismen (Bac. coli, subtilis, vulgatus u. a. m.) haben die Fähigkeit, B-Vitamine zu produzieren.

Das in seiner Wirksamkeit recht eingehend studierte antiskorbutische ***Vitamin C*** ist neuerdings auch chemischer Forschung zugänglich geworden.

O. und A. RYGK und PER LAALAND gelang es, aus unreifen Apfelsinen krystallisiertes Narkotin zu isolieren, das an sich keine Vitamineigenschaften hat. Ultraviolettbestrahlung erzeugt nur minimale Wirksamkeit. Beim Reifungsprozeß der Orangen verschwindet das Narkotin, und das Vitamin C wird gebildet. Durch stufenweise Verseifung konnte das Methyl-nornarkotin, ein o-Diphenol, in welchem die beiden (in der Formel fettgedruckten) o-Methoxygruppen verseift sind, erhalten, als hochwirksam erwiesen und zum mindesten mit dem C-Vitamin in nächster Beziehung stehend erkannt werden (O. und A. RYGK, *Ztschr. physiol. Chem.* **204**, 114 [1932]). Ob bei der Methoxylverseifung auch noch andere Änderungen am Narkotinmolekül stattfinden, ist noch nicht sichergestellt. Das Wirksamkeitsoptimum liegt bei 20 γ des o-Diphenols pro Tag für die Heilung des Meerschweinchen-Skorbuts. Zu hohe Dosierungen erzeugen wieder skorbutische Blutungen. Das Narkotin kann auch durch Einwirkung von keimendem Samen in einen antiskorbutischen Stoff verwandelt werden (O. RYGK, *Ztschr. angew. Chem.* **45**, 307 [1932]). Es kommt außer in Orangen reichlich in Tomaten, Kohl, Kartoffeln vor, sehr wenig in Milch, nicht in Preißelbeeren (PER LAALAND, *Ztschr. physiol. Chem.* **204**, 112 [1932]).



Narkotin

Die nebenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die Vitamine, in der biologische Wirkung, Vorkommen, Nachweis im Tierversuch und durch chemische Reaktionen und endlich chemische Natur und physikalische Eigenschaften berücksichtigt sind.

Anwendung. Die große Bedeutung der Vitaminforschung liegt auf der Hand; doch ist ihre praktische Auswirkung zeitweise stark überschätzt worden (vgl. darüber z. B. RUBNER, *Naturwiss.* **17**, 907 [1929]). Im allgemeinen hat der erwachsene Mensch eine so reichlich gemischte Kost zur Verfügung, daß eine besondere Besorgnis vor Vitaminmangel nicht am Platze ist. Am ehesten kann bei der einseitigen Milchernährung der Säuglinge eine Avitaminose entstehen. Vitamin B und insbesondere C sind wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit, insbesondere beim Erhitzen bei alkalischer Reaktion, gefährdet. Ihre Wasserlöslichkeit zwingt auch dazu, das Kochwasser mit zu verwenden. Bei der Zubereitung von Gemüsen ist dies zu beachten. Die jetzt allgemein übliche frühzeitige Zugabe von Fruchtsäften und grünen Gemüsen zur Säuglingsnahrung hat den kindlichen Skorbut (MÖLLER-BARLOW) weitgehend verdrängt. Ebenso ist die Bestrahlung der Haut mit Ultraviolettlicht oder die Gabe von zweckmäßig, d. h. unter wissenschaftlicher Kontrolle bestrahlten Nährstoffen und Nährpräparaten ein der Vitaminlehre zu dankender bedeutender Fortschritt geworden. Nicht minder bedeutungsvoll sind die Nutzanwendungen bei der Haltung und Fütterung von Milchkühen, bei der Behandlung der Milch in den Molkereien, bei der Trocknung

Stand der Vitaminforschung Anfang 1932.

Bezeichnung	Biologische Bedeutung	Patholog. Erscheinungen bei Vitaminmangel	Bevorzugtes Vorkommen	Nachweis im Tierversuch	Chem. und physikal. Eigenschaften Chem. und physikal. Nachweis
		I. Fettlösliche Vitamine			
Vitamin A	Wachstumsfaktor, antixerophthalmisch	Wachstumsstillstand, Gewichtsverlust, Anfälligkeit gegen Infektionen, Augenkrankheiten (Nachtblindheit, Xerophthalmie, Keratomalacie)	Lebertran, Leber, Niere, grüne Pflanzen, Spinat, Tomaten, Karotten, Beerenfrüchte, wie Heidelbeeren, Himbeeren, in gelber Sommerbutter, Milch bei Grünfütterung	Rattenwachstum, Rattenxerophthalmie	Fettlöslich, unverseifbar, thermostabil, sauerstoffempfindlich, quantitativer Nachweis durch Blaufärbung mit $SbCl_3$ in Chloroform. Ein Carotin, $C_{40}H_{56}$, ist das Vitamin A oder Provitamin A
Vitamin D	Antirachitisch	Rachitis, Osteomalacie, Caries der Zähne	Lebertran, bestrahltes Ergosterin oder ergosterinhaltige Materialien, wie Hefe, auch Milch, sehr verbreitet	Rattenrachitis	Fettlöslich, unverseifbar, hitze- und sauerstoffstabil, typische Ultraviolettabsorption, quantitativer Nachweis durch Kirschrot- bis Blaufärbung bei Zusatz von Trichloressigsäure zu dem in Dichloräthylen gelösten Präparat. Isomeres Umwandlungsprodukt des Ergosterins, $C_{27}H_{42}O$
Vitamin E	Sterilität verhindernd	Vorzeitige Aborte, Degeneration der Keimdrüsen	Getreidekeimlinge, Salate, sehr verbreitet	Zuchtversuch mit Ratten und Mäusen	Fettlöslich, unverseifbar, vielleicht in Beziehung zu Sexualhormonen
		II. Wasserlösliche Vitamine			
Vitamin B_1, auch BP (Beri-Beri-Präventiv-Faktor) genannt	Antineuritisch	Beri-Beri, Verminderung aller Lebensvorgänge	Hefe, Reiskleie, Roggenbrot, Leber, Herz, Niere	Tauben-Beri-Beri	Wasserlöslich, säurestabil, stabil gegen HNO_2, nicht benzoylierbar, hitzeunbeständig, krystall. Substanz, wahrscheinlich $C_{12}H_{17}ON_3S$
Vitamin B_2, auch G oder PP (Pellagra-Präventiv-Faktor) genannt	Wachstumsfaktor, Pellagra verhindernd	Wachstumsstillstand, Pellagra	Hefe, Getreidekeimlinge, Reiskleie, Tomaten	Rattenwachstum	Wasser- und alkohollöslich. Empfindlich gegen salpetrige Säure, relativ hitzebeständig
Vitamin C	Antiskorbutisch	Skorbut und MÖLLER-BARLOWsche Krankheit, Subperiostale Blutungen, Schleimhautblutungen, Frühjahrsmüdigkeit, verminderte Resistenz gegen Infektionen	Citronen (Citrus lemona, nicht acida), Apfelsinen, frisches Gemüse, Früchte, Tomaten, Karotten, Erdbeeren, Himbeeren, Sommermilch	Meerschweinchenskorbut	Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, hitze-, alkali-, sauerstoffempfindlich, relativ säurestabil, zersetzlichstes Vitamin, wahrscheinlich ein durch Verseifung zweier Methoxylgruppen des Narkotins entstehendes o-Diphenolderivat, $C_{20}H_{17}O_7N$

und Konservierung von Nahrungsmitteln und Futtermitteln, beim Pökeln, Räuchern und Lagern, bei der Herstellung von Fleisch- und Gemüsekonserven, ferner in der Müllerei, in der vielfach die vitaminreichen Anteile beseitigt oder zerstört werden können. Bemerkenswert ist auch das Auftreten der Vitaglas-Fenster zwecks Verwendung in Krankenhäusern, ferner in der Tier- und Pflanzenzucht, eines Glases, das für die D-Vitaminisierung veranlassende Strahlung durchlässig ist. Selbstverständlich macht auch die Nährmittel- und die pharmazeutische, einschließlich der kosmetischen Industrie von den neuen Erkenntnissen ausgiebigen Gebrauch. Ein sehr großer Teil der auf den Markt gebrachten „Vitaminpräparate" hält jedoch der biologischen Nachprüfung nicht stand. Die wichtigsten Ausgangsstoffe sind Lebertran, Hefe, Kleie, Citronen, Orangen, Spinat, Mohrrüben, Tomaten, chlorophyllhaltige Materialien und Keimlinge.

Erwähnt seien als typische Vitaminpräparate: Vigantol (*I. G.*, Bd. **X**, 281); Visolan und Tomavit (NAHRUNGSMITTEL-INDUSTRIE G. M. B. H., Ulm a. d. D.); Vitamulsion (R. und O. WEIL, Frankfurt a. M.); Vitaminose (KLOPFER-WERKE, Dresden-Leubnitz); Rubio (A. RITTER & CO., CHEM. WERKE, Rudolstadt). Auch allgemeine Nährpräparate (vgl. Bd. **VII**, 778), wie Promonta (PROMONTA G. M. B. H., Hamburg) enthalten Vitamine.

Literatur: H. ARON und R. GRALKA, Vitamine oder akzessorische Nährstoffe in OPPENHEIMERs Handbuch der Biochemie. 2. Aufl. **6** [1924]. — R. BERG, Die Vitamine. 2. Aufl. Leipzig 1927. — C. FUNK, Die Vitamine, ihre Bedeutung für Physiologie und Pathologie. 3. Aufl. München 1924. — J. KLEEBERG und H. BEHRENDT, Die Nährpräparate und Sauermilcharten. Stuttgart 1930. — F. LAQUER, Chemie der Vitamine und Hormone. Klinische Wochenschrift **9**, 99 [1930]. — REICHSGESUNDHEITSAMT, Fingerzeige zur Bewertung der Lebensmittel und Nahrung. Dresden 1930. — A. SCHEUNERT, Der Vitamingehalt der deutschen Nahrungsmittel. Berlin 1930. — H. C. SHERMAN und S. L. SMITH, The Vitamins. 2. Aufl. New York 1931. — H. SEEL. Die biologischen Nachweismethoden. der Vitamine. *Chem.-Ztg.* **56**, 245 [1932]. — W. STEPP, Die Vitamine. Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie. V. Bd. S. 1143 [1928]; Zeitschrift für Vitaminkunde **1** [1930].
Salzburg. *O. Gerngross.*

Vitriole ist die technische Bezeichnung für Sulfate von Schwermetallen, z. B. Grüner Vitriol, Eisenvitriol s. Bd. **IV**, 331. Weißer Vitriol, Zinkvitriol. Blauer Vitriol, Kupfervitriol s. Bd. **VII**, 238. Doppelvitriol, gemischter Vitriol s. Bd. **VII**, 243.

Voltolöle s. Schmiermittel, Bd. **IX**, 172.

Voluntal (*I. G.*). Urethan des Trichloräthylalkohols, $H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. Herstellung nach *D. R. P.* 358 125, indem Trichloräthylalkohol mit Harnstoffchlorid behandelt wird. Weißes krystallinisches schwach bitter schmeckendes Pulver, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol; schwer löslich in Wasser. Schlafmittel, Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Vulkanfarbstoffe (*I. G.*) dienen zum Färben vulkanisierten Kautschuks (Bd. **VI**, 517).

Im Handel sind: Vulkan-blau GGS, GGSF, GGSV, 4 G, 4 GF, 4 GV, -bordeaux BL, -bremerblau F, V, -dunkelblau L, -echtorange RN, -gelb GN, GNF, GNV, 10 G, 10 GF, 10 GV, -grün B extra, B extra F, BV, -lackrot C, -orange G extra, GR, GRF, GRV, -rot 6 B, 6 BF, 6 BV, DK, DKF, DKV, FG, FGV, LC, LCF, LCV, R extra, -rubin BK, -scharlach RN, RNF, -schwarz R extra, -violett RF; ferner Vulkanosin-rot 3 BF, 3 BV, 5 B, 5 BF und -violett BB, BBF. *Ristenpart.*

Vulkanfiber s. Papier, Bd. **VIII**, 295.

Vulkanisationsbeschleuniger s. Bd. **VI**, 517 ff.

Vuzin (*Zimmer*). Saures salzsaures Isooctylhydrocuprein. Wird nach *D. R. P.* 254 712 hergestellt, indem Hydrocuprein mit Natrium und Octylchlorid erhitzt wird. Krystallpulver, farblos, erzeugt auf der Zunge schwache Gefühllosigkeit. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform; s. auch Bd. **III**, 588. Enthält 76% Vuzin. Anwendung als Munddesinficiens in Lösung 1 : 5000. Tabletten zu 1 *g*.
Dohrn.

W

Wachs ist ein Sammelbegriff für verschiedene Produkte mineralischen, tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, die in gewissen chemischen und physikalischen Eigenschaften einander ähneln. Die Wachsarten, welche das Tier- und Pflanzenreich in fertig gebildetem Zustande liefert, sind durch die Vereinigung von einbasischen hochmolekularen Fettsäuren mit nicht der Glycerinreihe angehörenden ein- oder zweiwertigen, ebenfalls hochmolekularen Alkoholen entstanden und chemisch als esterartige Verbindungen anzusehen, welche in wechselnden Mengen außerdem noch freie Wachsalkohole, freie Fettsäuren und hochschmelzende Kohlenwasserstoffe enthalten. Durch den Mangel an Glycerin sind die Wachse von den reinen, Triglyceride darstellenden Fetten und Ölen, mit denen sie in vielen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, streng geschieden. Nach ihrem Gehalt an Estern ungesättigter oder gesättigter Säuren unterscheidet man: flüssige Wachse (Ester ungesättigter Säuren mit leicht schmelzbaren höheren Alkoholen), welche nur tierischen Ursprungs sind, und feste Wachse (Ester gesättigter Säuren mit hochschmelzenden Alkoholen), welche sowohl dem Tier- wie dem Pflanzenreich entstammen. In mancher Beziehung, so z. B. in ihrem Löslichkeitsverhältnis, stehen die Wachse den flüssigen und festen Fetten nahe, mit denen sie sich auch in jedem Verhältnis vermischen bzw. zusammenschmelzen lassen. Im Gegensatz zu den Fetten geben die Wachse beim Erhitzen keinen Acroleingeruch, da sie so gut wie glycerinfrei sind. Auch bei längerem Lagern an der Luft werden die Wachse nicht ranzig, sind also nicht so leicht zersetzlich und daher schwerer verseifbar als Fette.

Die auf chemischer Grundlage beruhende Einteilung der Wachse stimmt nicht immer mit dem gewöhnlichen Sprachgebrauch überein, da dieser sich zunächst meist nach den äußeren Erscheinungen richtet. So werden z. B. die flüssigen Wachse und Wollfett vielfach den Ölen und den Fetten zugerechnet, während andererseits der aus den Früchten einiger Sumacharten gewonnene, fast ausschließlich aus Glyceriden bestehende Japantalg seiner äußeren Beschaffenheit nach mit Japanwachs, das aus den Beeren verschiedener Myricaarten erhaltene, aus Triglyceriden bestehende Fett mit Myrtenwachs bezeichnet wird. Die sonstigen als Pflanzentalg gekennzeichneten talg- bis wachsartigen Fette (*Schmelzp.* zwischen 35 und 45°) sind reine Glyceride und zerfallen bei der Spaltung in Fettsäure und Glycerin, werden aber trotzdem zolltariflich als Wachs betrachtet, so z. B. der chinesische Pflanzentalg, Illipetalg, Malabartalg und Rambutantalg. Das in der Hauptsache (rund 75%) aus dem nichtkrystallinischen, hochmolekularen Ester der Montansäure bestehende, aber den Wachsen zuzurechnende Montanwachs ist Bd. **II**, 616, behandelt. Über den wachsähnlichen Ozokerit, einen bergmännisch gewonnenen, amorphen Kohlenwasserstoff, s. Erdwachs, Bd. **IV**, 603.

Flüssige Wachse. Die flüssigen Wachse sind sowohl bezüglich ihres Äußeren wie ihres physikalischen Verhaltens den flüssigen Fetten (Ölen) ähnlich. Abgesehen von ihrem geringen Gehalt an Glyceriden (nach verschiedenen Angaben 6—13,2%) und hohen Gehalt an Unverseifbarem, unterscheiden sich die flüssigen Wachse von den fetten Ölen durch ihr sehr niedriges *spez. Gew.* (0,876—0,885), ihre geringe

Zähflüssigkeit (5,5—7 bei 20°) und niedrige Verseifungszahl (123—144). Die flüssigen Wachse werden aus Seetieren gewonnen und ähneln den Tranen, denen sie auch im Geruch nahekommen. Da sie in ihrer Hauptmenge aus Estern der einwertigen höheren Fettalkohole, u. zw. aus Verbindungen von ungesättigten flüssigen Fettsäuren der Ölsäuregruppe, gebunden an einwertige hochmolekulare Alkohole, bestehen, so weichen sie hinsichtlich ihrer ganzen chemischen Zusammensetzung wesentlich von derjenigen der Trane ab, die auch ein höheres Sauerstoffaufnahmevermögen, *spez. Gew.* und Jodzahl besitzen. Zu den flüssigen Wachsen rechnet man nur das Döglingsöl und das Spermacetiöl, während die diesen beiden nahekommenden Öle anderer Seetiere (z. B. Walfischtran, Delphintran, Haifischtran, Dorschtran u. s. w.) den fetten Tranen zugerechnet werden. Da das Spermacetiöl (wahrscheinlich auch Döglingsöl) geringe Spuren von Glycerin (bis 1,3%) enthält, so steht es gerade auf der Grenze von flüssigen Wachsen und Tranen. Die flüssigen Wachse lösen sich im Gegensatz zu den festen Wachsen in Benzin, Äther und sonstigen Lösungsmitteln mit derselben Leichtigkeit wie flüssige Fette.

Das *Döglingsöl* (Döglingstran) wird von dem im nördlichen Eismeer lebenden Entenwal gewonnen und gleich auf den Fangschiffen aus dem vom Fleisch abgelösten und zerkleinerten Speck ausgekocht. Das auf diese Weise gewonnene Öl ist hell gefärbt und besitzt einen milden Geruch. Bei längerem Stehen fällt eine geringe Menge eines festen, wachsartigen Körpers (Spermacet oder Walrat) aus, welcher durch Filtrieren von dem Öl getrennt wird. Nicht sofort ausgeschmolzener Speck liefert ein bezüglich Farbe und Geruch minderwertiges Öl, welches zur Aufhellung in flachen Gefäßen der Sonnenbleiche ausgesetzt wird. Das gebleichte Öl hat eine höhere Säurezahl. In Alkohol ist Döglingsöl nur in Spuren löslich. Es besteht aus Estern, welche durch Vereinigung von einbasischen Fettsäuren (Palmitinsäure-Döglingsäure) mit 32—43% höheren einwertigen Alkoholen (Cetylalkohol) entstanden sind. Diese letzteren haben einen *Schmelzp.* von 24—27° und eine Jodzahl von 65; sie sind im Wasser unlöslich und in Alkohol löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge und nachherigen Wasserzusatz geben Döglingsöl und Spermacetiöl keine Trübung der Seifenlösung.

Spermacetiöl (Walratöl) wird aus dem Tran des Pottwals (Spermwals), hauptsächlich aus den Kopfhöhlen, gewonnen. Aus dem Spermacetiöl wird wie beim Döglingsöl der feste krystallinische Walrat erhalten. Das Spermacetiöl ist hellgelb, fast geruchlos und von schwächerem Geschmack als Döglingstran. Es besteht zum größten Teil aus einem Ester der Physetölsäure mit Cetylalkohol (35—40%); freie Fettsäuren sind im Spermacetiöl nur in Spuren vorhanden.

Döglingstran wird vielfach zur Verfälschung des wertvolleren Spermacetiöls verwendet. Beide dienen, da sie nicht verharzen oder ranzig werden und ihre Viscosität bei steigender Temperatur nur langsam abnimmt, als feine Spindel- und Maschinenöle sowie für medizinische Zwecke.

Analytisches. Durch den hohen Gehalt an unverseifbaren Alkoholen ist die Verseifungszahl der flüssigen Wachse niedriger als bei den fetten Ölen, aber höher als die Verseifungszahl der mehrwertige Alkohole enthaltenden festen Wachse. Die flüssigen Wachse sind im Gegensatz zu den fetten Ölen sehr schwer verseifbar, so daß zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen ein mehrstündiges Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge erforderlich ist. Erleichtert wird der Verseifungsprozeß durch Verwendung einer mit 95%igem Alkohol hergestellten $n/_2$- oder n-Lauge und Lösung des Wachses in Benzol, Petroleumbenzin oder neutralisiertem Xylol. Die Verseifung hat am Rückflußkühler auf dem Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme oder unter Druck zu erfolgen.

Feste Wachse. *Walrat.* Der in der Hauptsache aus dem vorgenannten Spermacetiöl gewonnene Walrat (Spermacet) stellt eine wachsartige, gelblichweiße, perlmutterglänzende, durchscheinende Masse von krystallinischem Gefüge dar. Aus Alkohol, in welchem er sich durch Erwärmen leicht auflöst, krystallisiert er beim Erkalten aus. Er besteht in der Hauptsache aus Palmitinsäurecetylester (Cetin), der von den noch in geringen Mengen weiterhin vorhandenen sonstigen Estern durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden kann. Aus alkoholischer Walrat-

Seifenlösung fällt der bei 50° schmelzende Cetylalkohol nach Verdünnung mit Wasser aus. Der Gehalt an Fettsäuren ist 47–54%. Freie Fettsäuren sind nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Raffinierter Walrat wird als Zusatz für durchsichtige Seifen, medizinische und kosmetische Salben, Pomaden, Appreturmittel und früher als Kerzenmaterial (Krystallkerzen) verwendet. Da Walrat an sich brüchig und spröde ist, so wurde ihm bei der Kerzenfabrikation (Bd. VI, 544) etwas Bienenwachs, Stearin, Ceresin oder Paraffin zugesetzt.

Wollwachs s. Wollfett, Bd. X, 553.

Bienenwachs. Der wichtigste Vertreter der tierischen Wachse, das eigentliche Wachs im engeren Sinne, ist das Bienenwachs. Es wird durch Ausschmelzen der vom Honig befreiten Zellenwaben gewonnen.

Bienenwachs war bereits über 2000 Jahre v. Chr. bekannt und wurde in rohem oder gereinigtem und gebleichtem Zustande als Formmasse zum Gießen von Waffen, Schmuckstücken und allerlei Gebrauchsgegenständen, zur Anfertigung von Figuren, die den Göttern geopfert wurden, und bis in das 15. Jahrhundert hinein für Schreibtafeln verwendet. Besonders geschätzt war das Bienenwachs auch schon als Bindemittel für Farben, Imprägnierungs- und Beleuchtungsmittel, in welch letzterem Falle es bereits bei Beginn unserer Zeitrechnung zu Lichtern geformt wurde. Es stellt also das älteste Kerzenmaterial dar, das seine Herrschaft trotz des hohen Preises noch bis heute in Form von Wachsstöcken und Altarlichtern, insbesondere für rituelle Zwecke, bewahrt hat.

Bienenwachs ist ein sich nur im Bienenkörper entwickelndes Ausschwitzungsprodukt der über alle Weltteile in verschiedenen Arten vertretenen Insektenfamilie der Honigbienen (Apis mellifica); doch ist es noch unbekannt, ob dieses Produkt den als Nahrung für die Bienen dienenden Blumensäften oder dem Blütenstaub entstammt. Ein Teil der Bienennahrung wird nach der Verdauung und Assimilation zu Wachs umgewandelt und durch Drüsen in Form kleiner Schüppchen zwischen dem 3. und 7. Bauchring des Hinterleibes ausgeschieden. Das Wachs wird nur von den jungen Arbeitsbienen geliefert, deren Wachsförderung bei dringendem Baubedarf für neue Waben am größten ist und bei geringerem Bedarf unter Einschrumpfung der Drüsen nachläßt, genau wie dies bei den Milchdrüsen der Säugetiere der Fall ist. Die am Stock mit dem Bau der Waben beschäftigten Bienen nehmen hierfür das austretende Wachs einander ab. Zur Gewinnung des Wachses und des in den Wachswaben enthaltenen Honigs werden die Bienen überall gezüchtet, so daß das Wachs einen wichtigen Handelsartikel bildet. Da die Wachsbauten die Honigernte beeinträchtigen, kann der insbesondere auf Honigertrag abzielende Imker den Wabenbau nach Belieben einschränken, indem er die Bienen von der für ihn nebensächlichen Wachsproduktion durch Einstellen von Kunstwaben in den Stock befreit. Jeder Bienenstock enthält neben den mit Honig gefüllten frischen, hellgelben Waben (Jungfernwachs) leere ältere Wachswaben (Windwachs) und die vom Brutgeschäft her verunreinigten und zur Honigablagerung nicht mehr benutzten dunkelbraunen Wachswaben.

Das reinste Wachs liefern die Honigwaben, welche durch Abschleudern vom Honig befreit wurden. Die Wachswaben werden mit reinem Wasser oder durch Einleiten von Dampf mehrmals bis zur völligen Entfernung der Honigreste ausgekocht, wobei die Verunreinigungen teils in das Wasser übergehen, teils sich an der Berührungsstelle von geschmolzenem Wachs und Wasser bei längerem Stehen in der Wärme ablagern und dann vom Wasser abgeschöpft werden. Zur Entfernung aller noch anhaftenden Unreinigkeiten wird das Wachs hierauf in heißflüssigem Zustande durch Tücher filtriert und meist in halbkugelige oder schüsselartige Blechformen ausgegossen, in denen es erstarrt. Die aus den Formen geschlagenen brotförmigen Wachsblöcke (Wachskuchen, Wachsböden) kommen dann nach Abkratzen der in der heißen Wachsmasse zu Boden gesunkenen Schmutzreste in den Handel.

Neben dieser veralteten, bei der Einfachheit der Anwendung aber immer noch bevorzugten Reinigungsmethode wird weiterhin von besonderen Vorrichtungen Gebrauch gemacht, bei welchen das Ausschmelzen in umlaufenden Siebtrommeln (*D. R. P.* 376 832) oder in Dampfschmelzapparaten erfolgt und die in den Waben bzw. dem Rohwachs enthaltenen Schmutzbestandteile zurückgehalten werden. Der im *D. R. P.* 415 650 beschriebene Apparat preßt das Schmelzgut gleichzeitig aus.

Die in den Schmelzgefäßen und in den Filtertüchern verbleibenden sowie die beim Ausgießen vergeudeten und die abgekratzten Wachsreste werden gesammelt und zur Gewinnung des Wachses nochmals ausgekocht oder in geeigneten Apparaten mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen extrahiert, falls sie nicht beim nächsten Ausschmelzen wieder mitverwendet werden, was vielfach in den weniger kultivierten Ländern geschieht, aber das Wachs minderwertig macht. Auch können die Reste für Wachsfackeln oder sonstige Produkte verwendet werden, für welche gereinigtes Bienenwachs nicht erforderlich ist.

Das sowohl bezüglich seiner Reinheit und hellen Färbung wie der guten Bleichbarkeit wegen sehr geschätzte deutsche Bienenwachs kommt hauptsächlich aus den Heidegegenden der norddeutschen Tiefebene, aus Thüringen und einzelnen Gegenden Süddeutschlands. Es wird durchwegs im eigenen Lande verbraucht. Ebenso wird das schlesische, mährische, böhmische, niederösterreichische,

galizische, illyrische, Tiroler und siebenbürgische Wachs, welches in nadelwaldreichen Gegenden meist eine dunkle, grünliche Färbung besitzt, nur wenig exportiert.

In größeren Mengen wird zeitweise das russische und polnische Wachs auf den Markt gebracht, ebenso wie das qualitativ bessere, vielfach stark rötlich gefärbte Wachs aus Rumänien, Griechenland und der Türkei. Das in Frankreich in mehr oder weniger guter Beschaffenheit erzeugte Wachs wird nicht ausgeführt, da Frankreich selbst größere Wachsbleichereien und Wachswarenfabriken besitzt, welche alles französiche Wachs verarbeiten und noch große Mengen, namentlich aus Portugal, Spanien und Italien, einführen. Kleinasien liefert hauptsächlich das besonders geschätzte Smyrnawachs, während das weniger gut brauchbare persische, syrische, indische, siamesische, chinesische und japanische Bienenwachs nur selten auf dem Markte erscheint.

Viel angeboten wird dagegen Marokko-, Senegal-, Sierra-Leone-, Kongo- und Madagaskar-Wachs, welches in Qualität und Bleichbarkeit von dem ägyptischen, abessinischen und ostafrikanischen Wachs meist übertroffen wird. Sehr gesucht sind auch die südamerikanischen (Chile, Brasilien, Cuba, St. Domingo, Haiti, Guinea) sowie californischen und mexikanischen Wachse und die aus den mittelamerikanischen Kleinstaaten, da sie meist gut bleichbar sind. Aus Australien kommt lediglich Melbourne-Wachs auf den Markt.

Im allgemeinen gut fallende unverfälschte Partien kommen aus Benguela, Loanda, Angola, Gambia, Bissao, Domingo (infolge Überhitzung beim Ausschmelzen allerdings vielfach dunkelfarbig), Haiti, Lindi, Ibo, Mozambique, Sansibar, Madagaskar. Diese Wachsarten werden sowohl in Brocken, wie in Schüssel- oder Tellerform geliefert. Mehr oder weniger verfälschte Partien kommen aus Chile (Talgeinwurf), Brasilien (Talg und Hummelwachs sowie in heißes Wachs getauchte Steine), Abessinien (Talg), Smyrna (Einwurf verfälschter Ware zwischen reinem Wachs) und Cuba (desgleichen). Diese Wachssorten werden meist in Schüssel- oder Kanisterform geliefert. Raffiniert verfälschte Wachse kommen aus Tunis, Algier, Marokko, Magador, Italien, Spanien und Portugal in Zylinder- oder Brotform sowie in unregelmäßigen Stücken, während die 3 letzten Sorten in Form von Trögen oder flachen Tafeln in den Handel kommen.

Das Wachs ist je nach Provenienz, Alter der Waben und der beim Auskochen bzw. Ausschmelzen verwendeten Sorgfalt hellgelb bis braunrot mit verschiedenen Zwischennuancen, wie graugelb, graugrün u. s. w. Die Farbe des Wachses hängt meist von den Pflanzen ab, welche von den Bienen aufgesucht werden. Die Bienen übernehmen den Pflanzenfarbstoff mit dem Honig oder dem Blütenstaub. Das Wachs wilder Bienen, Wespen und Hummeln ist wesentlich dunkler — oft fast schwarz — und nicht bleichbar.

Reines Bienenwachs ist amorph und hat einen körnigen, großmuscheligen Bruch. An sich spröde, erweicht es bei Handwärme und läßt sich kneten. Es besitzt einen schwach aromatischen, angenehmen Geruch und ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. In siedendem Alkohol ist das Bienenwachs völlig löslich, scheidet sich aber beim Erkalten bis auf geringe Mengen alkohollöslicher Anteile (Cerotinsäure) wieder aus und bleibt nur in Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Terpentinöl und sonstigen flüchtigen Lösungsmitteln und ätherischen Ölen fast völlig gelöst.

Das Bienenwachs besteht in der Hauptsache aus dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols (Myricylpalmitat) sowie aus freier Cerotinsäure im Verhältnis von 86:14 und enthält außerdem noch feste Kohlenwasserstoffe (12—17%).

Bleichung. Um dem gereinigten Bienenwachs die durch Verunreinigung (Honig und Blütenstaub) hervorgerufene natürliche Farbe zu nehmen, wird es an der Luft oder durch chemisch wirkende Mittel gebleicht. Durch Sonnenlicht leicht bleichbar sind: deutsches, österreichisches, ostgalizisches, ungarisches, venetianisches, levantinisches, türkisches, spanisches, französisches und zum größten Teil russisches Bienenwachs. Die Bleichfähigkeit eines Wachses kann leicht dadurch festgestellt werden, daß in feine Späne zerschnittenes Wachs mit einer 10%igen filtrierten Chlorkalklösung durchgeschüttelt wird. Ein Wachs, dessen Färbung in 7′ durch diesen Prozeß zerstört ist, gilt als gut bleichbar.

Für die Naturbleiche wird das Wachs dadurch vorbereitet, daß es über Wasser (durch direkten oder indirekten Dampf) bei 70° geschmolzen und in heißflüssigem Zustande in eine mit feinen Löchern versehene Rinne abgelassen wird, unter welcher eine halb in einem großen, mit ständigem Wasserzu- und -abfluß versehenen Bassin liegende Holz- oder hohle Metallwalze (etwa 25 *cm* Durchmesser) langsam von Hand gedreht wird (Bändermaschine). Hierdurch erstarrt das Wachs zu dünnen, fast weißen Streifen und Tropfen (Bandwachs), welche dem Licht und der Luft eine

große Oberfläche bieten. Die Späne werden dann aus dem Wasser genommen und auf langen, mit Draht bespannten und mit grober Leinwand belegten Holzrahmen in gleichmäßiger Schicht ausgebreitet, welche dem Sonnenlicht möglichst lange ausgesetzt und vor Staub- und Rußwirkung geschützt sind. Hier bleibt das gebänderte Wachs je nach der Einwirkungsdauer des Sonnenlichts und seiner Bleichbarkeit 1—4 Wochen bis zur vollendeten Bleichung liegen, wobei es mehrmals am Tage mit Wasser überbraust und gewendet wird. Je dünner die Bänder, je größer die Oberfläche des Wachses, umso schneller ist der durch die Einwirkung des Sonnenlichts beschleunigte Ozonisierungsprozeß beendet. Bei schwer bleichbaren Wachsen ist oft ein mehrmaliges Umschmelzen und Bändern der bereits dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesenen Wachsspäne erforderlich. Ein Zusatz von einigen Prozent Terpentinöl beschleunigt durch erhöhte Sauerstoffaufnahme den Bleichprozeß, ebenso wie Talg, welcher das Wachs elastisch erhält und durch die leichte Oxydierbarkeit der Ölsäure den Farbstoff des Wachses schneller zerstört. In diesem Falle ist das gebleichte Wachs natürlich nicht mehr rein, ein Talgzusatz also nur unter besonderen Umständen angängig.

Eine schneller und ebenso wie die chemische Bleiche von der Tages- und Jahreszeit unabhängige, jedoch nicht so ausgiebig zum Ziele führende mechanische, durch Adsorption wirkende Bleichmethode besteht in der mehrmaligen Behandlung des heißflüssigen (130°) Rohwachses mit sog. Bleicherden (Bd. **II**, 478), wie Walkerde (*A. P.* 883 661), Infusorienerde, Tonsil, Floridin, Betonit (*A. P.* 1 739 796/7) und anderen Aluminium- oder Magnesiumhydrosilicaten.

In das Gebiet der chemischen Bleiche gehört die Behandlung des Wachses in der Wärme oder in gebändertem Zustande mit Chlor, Kaliumchlorat, übermangansaurem Kalium und ähnlichen Bleichmitteln. Nicht angebracht sind die in der Öl- und Fettbleiche üblichen Verfahren, wie direkte und indirekte Oxydation mit Ozon, Behandlung mit Superoxyden und Perboraten, elektrische Bleiche, Reduktion mit schwefliger Säure, Sulfiten u. s. w.

Allgemein angewendet wird dagegen die Chromsäurebleiche. Diese besteht darin, daß man das Wachs in einem ausgebleiten Bottich über Wasser durch Einleiten von Dampf schmilzt und mit Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefelsäure etwa 1^h lang kocht, worauf man das Wachs absitzen läßt. Nach Ablassen der die Verunreinigung und verkohlten Farbstoffe enthaltenden Chromalaunlösung wird das Wachs mehrmals, u. zw. unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Oxalsäure zur Entfernung des das Wachs grün färbenden Chromoxyds, mit Wasser ausgekocht und nach Auswaschen des Chromsalzes und aller Säure in Blockformen ausgefüllt. Im allgemeinen nimmt man auf 100 Tl. Bienenwachs rund 60 Tl. Wasser, 16—18 Tl. Kaliumbichromat und 42—48 Tl. Schwefelsäure und wäscht mit einer Auflösung von 1 Tl. Oxalsäure in 15 Tl. Wasser nach. Vor dem Ausfüllen in die Verkaufsformen — meist runde Scheiben in Stärke von einigen *mm* oder runde bzw. viereckige, etwa 5 *cm* hohe Blöcke — wird das chemisch gebleichte Wachs zur Besserung des Geruchs und weiteren Aufhellung gebändert und 1 Tag dem Licht und der Luft ausgesetzt.

Im Hinblick darauf, daß bei der Naturbleiche die zum Ankauf des Wachses verwendeten Summen wochenlang festliegen und die bei der Naturbleiche aufzuwendende Mühe größer ist, stellt sich die chemische Bleiche insbesondere für größere Betriebe billiger.

Eigenschaften. Das gebleichte Wachs soll rein weiß sein. Es ist geruch- und geschmacklos, in dünnen Scheiben schwach durchscheinend und alabasterartig glänzend, härter und spröder als das ungebleichte Wachs. Durch die chemische Bleiche erfahren die Konstanten des Wachses, wie aus Tabelle S. 303 zu ersehen ist, geringe Abweichungen. Für die chemische Bleiche besonders geeignet ist Bienenwachs aus Chile, Brasilien, Cuba, Haiti, Beladi, Smyrna, Mozambique, Bissao, Benguela, Lindi und Sansibar. Bei verfälschten Wachsen ist, je nach Art der in Frage kommenden Fälschungsmittel, eine vollständige Bleiche nicht immer durchführbar. Vielfach tritt in solchen Fällen auch später wieder eine Verfärbung des Wachses auf.

Da das Bienenwachs schon allein mit Rücksicht auf den hohen Preis in ausgedehntestem Maße verfälscht wird und den Bienen künstliche, meist aus Ceresingemischen verfertigte Wabenwände in

die Stöcke eingesetzt werden, an welche diese dann die Wabenrosen anbauen, so ist ganz reines Bienenwachs nicht immer erhältlich. Abgesehen von den bei einzelnen ausländischen Bienenwachssorten vielfach anzutreffenden Verunreinigungen mit gepulverten Mineralsubstanzen (Sand, Schwerspat, Ton, Kalk, Gips, Ziegelmehl), Stärke, Mehl, Baumrinde, Bienen- und Pflanzenfragmenten, dienen zur Streckung bzw. Fälschung in erster Linie Ceresin, Paraffin und Insektenwachs, dann Stearinsäure, Talg, Japanwachs, Palmwachs, Candelilawachs und Harz, meist in bestimmten Mischungsverhältnissen, um hierdurch die durch den einen oder andern Zusatz veranlaßten physikalischen oder chemischen Veränderungen auszugleichen. Schließlich ist es nicht schwer, bienenwachsartige Gemische herzustellen, die, obwohl frei von Bienenwachs, dennoch die normalen charakteristischen Kennzahlen des reinen Bienenwachses aufweisen.

Die in der Handelsanalyse als Erkennungszeichen für die verschiedenen Wachsarten und Wachsgemische eingeführten Normalzahlen (Konstanten) schwanken in großen Grenzen. Bei europäischen und amerikanischen Wachsen rechnet man im Mittel mit den Hauptkoeffizienten: Säurezahl 20, Verseifungszahl 94. Verhältniszahl 3,7, während indische, chinesische, japanische und einige afrikanische Wachse stark abweichende Zahlen aufweisen, ohne daß diese durch Verfälschung herbeigeführt wurden. Aber auch deutsche Firmen, welche keine unlauteren Manipulationen vornehmen, kommen oft in die Lage, von vornherein verfälschte Ware verkaufen oder verarbeiten zu müssen, weil schon durch den Kunstwaben gebrauchenden Imker Verunreinigungen in das Wachs kommen. Da bei den außerordentlich komplizierten Mischungen der Wachse verschiedener Provenienz untereinander oder mit geringen Verfälschungszusätzen die üblichen Untersuchungsmethoden nur größere Zusätze erkennen lassen, so wird schon seit langer Zeit eine Besserung und Behebung der Unzulänglichkeit des bisherigen Analysenganges angestrebt, doch sind bis jetzt noch keine brauchbaren Erfolge erzielt.

Die Untersuchung des Bienenwachses geschieht im allgemeinen in gleicher Weise wie bei den Fetten; immerhin bedingt seine chemische Natur verschiedene Besonderheiten. Über die bei der Untersuchung einzuschlagenden Wege ist alles Erforderliche aus den endstehend angeführten Handbüchern zu ersehen.

Verwendung. Wie bereits erwähnt, wird Bienenwachs trotz der viel billigeren und allgemein gebräuchlichen Surrogate noch heute vielfach als Kerzenmaterial, besonders für Kultuszwecke, verwendet. Die Herstellung von Wachskerzen erfolgt durch Ziehen, Ausrollen, Tauchen und Angießen (Bd. VI, 544). Bei dem spröderen gebleichten Bienenwachs wird die ursprüngliche Geschmeidigkeit durch einen geringen Talgzusatz wieder hergestellt; doch haben derartige Zusätze meist andere Übelstände, wie schlechteres Brennen und Abrinnen infolge des niedrigeren *Schmelzp.*, üblen Geruch u. a. m., im Gefolge, welche bei besonders biegsamen Wachskerzen, wie z. B. den Wachsstöcken, die fast ausschließliche Verwendung von gelbem Bienenwachs bedingen.

Bei den zum Export nach heißen Ländern bestimmten Kerzen erhält die Kerzenmasse einen Zusatz von gebleichtem Carnaubawachs, Montanwachs oder *I. G.*-Wachs (der auch für Wagen-, Rauchtisch- und Antikkerzen üblich ist), um das Weichwerden und Verkleben der Kerzen zu verhindern.

Von den indischen Wachsen kommt insbesondere das sog. *Gheddawachs* in den europäischen Handel. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Bienenwachs ganz erheblich durch seine abweichenden analytischen Daten (insbesondere niedrige Säurezahl und infolgedessen hohe Verhältniszahl) sowie dadurch, daß es nur Cerylalkohol als Ester enthält, während im gewöhnlichen Bienenwachs neben Cerylalkohol in der Hauptsache Myricylalkohol enthalten ist. Ein dem Gheddawachs ähnliches Bienenwachs kommt unter dem Namen *Chinawachs* aus Anam, Französisch-Cochinchina und Schanghai. Geringe Abweichungen weist das aus den nördlichen Provinzen Chinas sowie das aus Japan, Korea und Siam stammende Bienenwachs auf.

Qualitativ ist das chinesische, koreanische und japanische Wachs besser als das indische; es ist härter, enthält nur unbedeutende Verunreinigungen und ist leichter bleichbar. Die abweichenden Zahlen des indischen Wachses begünstigen die insbesondere in Britisch-Indien vorgenommenen Verfälschungen, wozu die Petroleumquellen Indiens die günstigste Gelegenheit bieten.

Dem indischen Wachs beigemischt ist vielfach das Wachs stachelloser Bienenarten (Trigonen, Meliponen), welche auch in anderen tropischen Ländern, so insbesondere in Mittel- und Südamerika, vorkommen und deren Wachs zum Teil auch von den alle möglichen Waben sammelnden Eingeborenen mit anderem Wachs zusammengeschmolzen wird. Das Wachs der stachellosen Bienen hat von gewöhnlichem Bienenwachs stark abweichende, schwer bestimmbare Konstanten, insbesondere hohe Jodzahlen, zumal sich vielfach noch Harz und Kautschuk beigemischt finden.

Trigonenwachs ist von pechähnlicher, weicher Beschaffenheit und besitzt einen durchdringenden, typischen Geruch. Äußerlich ähnlich ist das *Hummelwachs*, welches ebenfalls dunkelbraun bis schwarz, seltener grün gefärbt sowie von größerer Zähigkeit ist und sich nicht bleichen läßt. Hummelwachs ist nicht nur dem indischen, sondern den meisten Wachsen aus der heißen Zone, insbesondere den südamerikanischen und afrikanischen Wachsen, teils in Form kleiner Stücke oder Kugeln beigemischt, teils hiermit verschmolzen. Da die Kennzahlen des Hummelwachses mit denjenigen des normalen Bienenwachses übereinstimmen, ist der Nachweis einer Verfälschung hiermit auf diesem Wege nicht zu führen.

Das *chinesische Insektenwachs* (Pei-la) ist das Ausscheidungsprodukt einer Schildlaus, welche in China auf einem strauchartigen Baum, einer Ligusterart, gezüchtet wird. Den aus den Ästen abgeschiedenen Eiern entschlüpfen in der ersten Hälfte des Juni Larven, welche sich schnell häuten und bei größerer Hitze Wachs in Form eines feinen Flaumes ausscheiden. Mit der Ende August einsetzenden Verpuppung hört die Wachsausscheidung wieder auf.

Da das Wachsinsekt an seinem Geburtsort nicht gedeiht, so werden zur rationellen Wachsgewinnung die gallenartigen Muttertiere auf eine schnell wachsende, nur in dem hochgelegenen westlichen China vorkommende Eschenart übertragen, indem mehrere Gallen zusammen in ein durchlöchertes Blatt des Holzölbaumes eingewickelt und an die Äste des „Wachsbaumes" gehängt werden. Die aus den Eiern schlüpfenden Larven verteilen sich hier auf die Äste und Zweige, wo die Verpuppung erfolgt. Die Wachsausscheidung ist in diesem Falle besonders groß, so daß ein Baum, auf welchem die Insekten angesiedelt wurden, zuletzt wie mit weißem Schnee bedeckt erscheint, welcher eine Dicke bis zu 6 *mm* erreicht. Die Wachsernte erfolgt dann in der zweiten Hälfte des August. Das ausgeschiedene Wachs wird zuerst mechanisch von den abgeschnittenen Zweigen und der Baumrinde abgekratzt und über Wasser geschmolzen, falls man nicht gleich die zerkleinerten Zweige auskocht, und dann meist in 10 *cm* starke runde Kuchenformen ausgegossen. Es hat eine fast reinweiße Färbung und ein körniges, strahlig-krystallinisches Gefüge. Im Bruch und Transparenz ähnelt es dem Walrat; es besitzt weder Geruch noch Geschmack und ist sehr hart. Mit Rücksicht auf den hohen *Schmelzp.* (bis 84°) ist es ein besonders gesuchtes Härtemittel für rein weiße Wachskomposition. Es enthält als Hauptbestandteil Cerylcerotat, einen Ester der Cerotinsäure und des Cerylalkohols. Chinesisches Insektenwachs ist in Alkohol und Äther nur schwer löslich, leicht dagegen in siedendem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Mit chinesischem Insektenwachs darf nicht das reine Chinawachs (Pe-la-chong) verwechselt werden, ein wachsartiges Aussonderungsprodukt einer in China vorkommenden Cycadenart, welches jedoch kein Handelsartikel mehr ist, oder der rein vegetabilische, bei 44° schmelzende chinesische Talg, welcher aus dem hiermit überzogenen Samen des Talgbaumes durch Abschmelzen und Abpressen gewonnen und zur Seifenfabrikation benutzt wird.

Zu den tierischen Wachsen gehört auch das *Schellackwachs*. Dieses wird aus dem Gummilack gewonnen (s. Bd. **II**, 96). Jeder Rohschellack enthält 4—6% Schellackwachs, einen dunkelbraunen spröden Wachskörper, welcher zu 50% aus freien Wachsalkoholen (Myricylalkohol) besteht, während die übrige Menge der Alkohole an Fettsäuren gebunden ist (Ölsäure- und Palmitinsäureester). Es enthält außerdem noch freie Cerotinsäure, Melissinsäure und Unverseifbares, welches sich jedoch zum Teil verestern läßt. Schellackwachs wird bei der Raffination von Schellack bzw. bei der Verarbeitung von Stocklack auf Granatlack und gebleichten Schellack in der Weise gewonnen, daß man den Schellack in der Wärme mit 90—95%igem Alkohol oder alkalischen Lösungen behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das unlösliche Wachs aus, das abfiltriert oder im Großbetrieb durch Filterpressen entfernt wird. Schellackwachs wird daher nur von Schellackbleichen und Rubinlackfabriken geliefert sowie bei der Herstellung von in Spiritus klarlöslichen Schellack- bzw. Spritlacken aus Schellack gewonnen.

Nicht immer ist das Schellackwachs rein, da dem Stocklack im Gewinnungslande neben Harz auch manchmal einige Prozent Insektenwachs oder Pflanzentalg zugesetzt werden, um den Schmelzprozeß zu erleichtern. Es ist von rotbrauner Farbe und hat einen splittrigen Bruch. An sich schwer verseifbar, läßt es sich mit Seifenlösungen sowie Kalilauge doch leicht emulgieren.

Da die Schellackwachsproduktion verhältnismäßig gering, die Nachfrage hierin aber sehr groß ist, so ist reines Schellackwachs überaus selten, so daß die unter dem Namen Schellackwachs in den Handel gebrachten Produkte eine sehr unregelmäßige Beschaffenheit aufweisen. Häufig handelt es sich um gefärbte Kompositionen aus Montanwachs, Paraffin, Harz, Rückstände der Ceresin-, Carnaubawachs- und Bienenwachsraffination u. s. w. mit nur sehr wenig reinem Schellackwachsgehalt.

Der wichtigste Vertreter der vegetabilischen Wachse ist das *Carnaubawachs*. Es scheidet sich in Form von Wachsstaub in den Blättern einer Fächerpalme ab, welche hauptsächlich in den Niederungen des Amazonenstromes und seiner Nebenflüsse im Norden Brasiliens angepflanzt wird. Die mit den Wachsausscheidungen bedeckten Blätter werden abgeschnitten und nach mehrtägigem Trocknen an der Luft in der Längsrichtung durchgerissen und durch Klopfen und Abschaben von ihrem Wachsgehalt befreit. Wird nun der Wachsstaub für sich über direktem Feuer eingeschmolzen, so bleiben natürlich die in dem Wachs enthaltenen Schmutzbestandteile und die bei der primitiven Gewinnungsweise nicht zu vermeidenden Verunreinigungen, wie Sand, Pflanzenfragmente, Sackfasern u. s. w., in dem Wachs zurück, so daß es also lediglich in der Art der Führung dieses Schmelzprozesses und der hierauf verwendeten Sorgfalt liegt, ob bei den einzelnen Partien der Schmutzgehalt verhältnismäßig hoch oder normal ist. Als absichtliche Verfälschung ist dieser Schmutzgehalt infolgedessen nicht anzusehen, wenigstens sofern er noch unter 3% liegt (Aschengehalt unter 1,5%).

Das durch Zusammenschmelzen des Wachsstaubes über direktem Feuer, Ausgießen in pfannenartige Formen und Zerkleinern der in unregelmäßige Stücke zersprungenen Wachsmasse gewonnene Carnaubawachs wird als „fettgrau" bezeichnet, während die helleren Carnaubawachssorten „mittelgelb", „primagelb" und „flor" in der Weise gewonnen werden, daß hierzu der auf den noch geschlossenen jungen Palmblättern ausschwitzende hellere Wachsstaub für sich aufgeschlossen wird, also die Pflanzer eine Sortierung des Wachsstaubes vornehmen. Diese helleren Carnaubawachsqualitäten stehen infolgedessen durchwegs höher im Preise als Carnaubawachs fettgrau. Carnaubawachs sand- oder courantgrau wird in der Weise gewonnen, daß der Wachsstaub in kochend heißes Wasser eingerührt wird, wobei sich bei langsamem Abkühlen des Wassers das spezifisch leichtere Wachs als feste Schicht über dem Wasser abscheidet, während sich der in dem Wachs enthaltene Schmutz zu Boden setzt. Bei dem courantgrauen Wachs handelt es sich daher um eine fast gänzlich schmutzfreie Ware, welche lediglich den Nachteil besitzt, daß sie etwas Wasser zurückhält, was in vielen Fällen nicht gerade erwünscht ist.

Der *Schmelzp.* des rohen Carnaubawachses liegt durchwegs über 82° (E_p 80°). Bei zunehmendem Alter steigt der *Schmelzp.* auf 86°. Hierin ist auch der Grund dafür zu erblicken, daß die helleren Qualitäten stets einen etwas niedrigeren *Schmelzp.* zeigen als das dunklere Carnaubawachs fettgrau.

Carnaubawachs besteht in der Hauptsache aus Cerotinsäuremyricylester und enthält außerdem freie Cerotinsäure, Carnaubasäure, Cerylalkohol, Myricylalkohol und geringe Mengen eines bei 60° schmelzenden Kohlenwasserstoffs.

Zur Herstellung von weißem Carnaubawachs, welches ein beliebtes Härtemittel für Kerzenmaterial und weiße Wachsgemische ist, unterwirft man das Carnaubawachs einem Verseifungsprozeß. Um hierbei die Abscheidung der unverseifbaren Bestandteile des Carnaubawachses aus der Wachsemulsion zu erleichtern, muß man dem Carnaubawachs eine erhebliche Menge unverseifbarer fester Kohlenwasserstoffe zusetzen, zu welchem Zwecke man durchwegs hochschmelzendes Paraffin (58–62°) verwendet. Durch intensives Zusammenkochen der Carnaubawachs-Paraffin-Mischung mit stark verdünnten Ätzalkalien in geräumigen, gut heizbaren Kesseln werden die dunklen Carnaubawachsester, welche harzartige Verbindungen darstellen, verseift, wodurch gleichzeitig die sonstigen färbenden Verunreinigungen des Carnaubawachses niedergeschlagen werden. Nach beendeter Verseifung läßt man absitzen, wobei die spezifisch leichtere und unverseifte Mischung von Paraffin, Carnaubawachsalkoholen und -kohlenwasserstoffen sich über der Wachsseife abscheiden. Nach völliger Klärung, welche durch entsprechende Handgriffe leicht zu erreichen ist, schöpft oder pumpt man die obere Schicht vorsichtig ab und leitet sie in einen zweiten geheizten Kessel über, in welchem sie durch Aufkochen mit Wasser gründlich gewaschen und nach Entfernen des Wassers mit Entfärbungspulvern aufgehellt wird. Nach der Entfärbung drückt man das in der geschilderten Weise gereinigte Carnaubawachs durch eine Filterpresse, aus welcher es dann klar abläuft. Da dem heiß ausgefüllten, gebleichten Carnaubawachs eine schwache Transparenz und grünlicher Schein anhaften, so wird es vor dem Abkühlen in den Formen, geradeso wie Ceresin, so lange gerührt, bis das raffinierte Carnaubawachs trübe und dickflüssig wird, und dann in entsprechende Formen, welche meist die Gestalt runder Brote haben, ausgefüllt. Je nach der zu der Raffination verwendeten Paraffinqualität

und -menge werden die im Handel erhältlichen verschiedenen Sorten von raffiniertem Carnaubawachs gewonnen. Dem zur Raffination erforderlichen Paraffinzusatz ist es daher zuzuschreiben, daß raffiniertes Carnaubawachs einerseits einen wesentlich niedrigeren *Schmelzp.* besitzt als rohes Carnaubawachs, andererseits aber auch um mehr als die Hälfte billiger ist als dieses. Dem aus der Filterpresse resultierenden Preßkuchen wird nach Vermischen mit einem geeigneten Auflockerungsmaterial das darin enthaltene raffinierte Carnaubawachs durch Benzinextraktion entzogen.

Die in dem Kessel verbleibende Carnaubawachsseife wird nun durch Zugabe von Säure wieder zersetzt. Auf diese Weise entstehen nach mehrmaligem Auswaschen der durch die Mineralsäure ausgefällten Wachssäuren die bekannten und wegen ihrer leichten Verseifbarkeit beliebten Carnaubawachsrückstände, welche für verseifte Schuhcremes und Bohnermassen, flüssige und salbenartige Wachsseifen, Politurmittel, Glanzpräparate u. a. m. in großen Mengen verwendet werden.

Zur Raffination werden 100 Tl. Carnaubawachs mit 400 Tl. Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Auflösung von 13 Tl. Natronlauge von 42° *Bé* in 72 Tl. Wasser verseift. Das sich über der Seifenemulsion abscheidende raffinierte Carnaubawachs wird vorsichtig abgeschöpft und in einem andern Kessel mit 40 Tl. Wasser aufgekocht, worauf man in der Wärme langsam absitzen läßt. Die in dem ersten Kessel zurückgebliebenen Rückstände werden mit 12—14 Tl. Schwefelsäure 66° bis zur klaren Ausscheidung (ev. unter Kochsalzzugabe) zersetzt, abgeschöpft und ausgewaschen. Nach neueren Angaben soll eine Bleichung von Carnaubawachs mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Persalzen) möglich sein, wenn man das Wachs vorher mit organischen Säuren (z. B. Essigsäure) oder deren Estern (Essigsäureäthylester) emulgiert.

Außer der Carnaubapalme, einer der wichtigsten Nutzpflanzen Brasiliens, gibt es noch in den höheren Lagen der Anden eine Palmenart (Ceroxylon endicola), welche ebenso wie die in Columbien beheimatete Kloppstock-Palme eine wachsartige Masse auf der Oberfläche des Stammes absondert und die Baumrinde wie mit einer Glasur überzieht. Dieses sehr helle und spröde, stark harzhaltige Wachs hat einen über 90° liegenden *Schmelzp.* Es besteht in der Hauptsache aus Palmitinsäuremelissyl- und Cerotinsäurecerylester.

Dem Carnaubawachs äußerlich sehr ähnlich ist das *Candelilawachs.* Dieses ist in einer Menge von 2—3% in einer binsenartigen Euphorbiacee enthalten, welche in den nur mit geringer Vegetation bedeckten Gebirgsabhängen des nördlichen Mexico sowie einem Teil von Arizona, Texas, Südcalifornien und Neumexico als dichtes Unkraut den Boden bedeckt. Die Pflanze wird über 1 *m* hoch und hat dann das Aussehen eines stachellosen Kaktus. Da die Art der Gewinnung des Candelilawachses geradeso wie heute noch in Brasilien die des Carnaubawachses in recht primitiver Weise vor sich geht, so fällt das Candelilawachs sehr verschiedenartig aus. Es wird meist in der Weise gewonnen, daß die frischen oder getrockneten Binsen in Stücke zerschnitten und in Säcke oder Drahtkörbe eingefüllt werden, worauf man diese in kochendes Wasser einhängt und das hierdurch austretende Wachs von der Oberfläche des Wassers abschöpft. Nach einer andern Methode werden die zerschnittenen Binsen in besonderen Kesseln mit Wasserdampf behandelt, wobei das Wachs mit dem Kondenswasser herabtropft und auf diese Weise gewonnen wird. Da die Wurzeln kein Wachs enthalten, so bleiben diese im Boden zurück, wo sie weiterwuchern. Die Farbe des Candelilawachses bewegt sich zwischen graugelb bis hellbraun. Candelilawachs ist geruchlos; beim Erwärmen hat es einen aromatischen, an Benzoe erinnernden Geruch; es löst sich in allen bekannten Wachslösungsmitteln. Candelilawachs besitzt nur ein geringes Härtungsvermögen und kommt daher als Härtungsmittel, zu welchem Zweck vornehmlich Carnaubawachs und *I. G.*-Wachs verwendet wird, kaum in Betracht.

Das noch wenig erforschte Candelilawachs ist die esterartige Verbindung einer hochmolekularen Fettsäure mit einem mehrwertigen Alkohol und enthält außerdem noch freie Fett- und Harzsäuren und Oxylactone.

Bei dem gelegentlich im Handel anzutreffenden Candelilawachs mit außergewöhnlich hohen Kennzahlen handelt es sich meist um mit Harz verschnittene Ware. Andererseits kann eine Anreicherung des natürlichen Harzgehaltes auch durch klimatische Verhältnisse begründet sein, da zwischen verschiedenen Ernten schon oft eine starke Differenz im Harzgehalt festgestellt wurde. Eine Raffinierung des Candelilawachses nach Art des Carnaubawachses ist nicht möglich. Andere Bleichmethoden haben nur einen geringen Erfolg. Vereinzelt wird eine Aufhellung dunkler Partien durch Nachbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

Bei dem seit kurzem hin und wieder unter dem Namen Fibrawachs von England her in den Handel kommenden Wachsprodukt handelt es sich um ein Schilfwachs. Dieses wird als Abfall beim Aufschließen des Strohs des Alfa- und Espartograses für die Feinpapierfabrikation gewonnen, das hauptsächlich große Espartograsplantagen in Nordafrika und im südwestlichen Spanien liefern. Es ähnelt sehr dem Candelilawachs, ist aber nicht so spröde und entwickelt beim Schmelzen einen an fauliges Stroh erinnernden Geruch, der für dieses Wachs besonders charakteristisch ist. Die Färbung

liegt zwischen gelbbraun bis dunkelbraun. Da der Preis z. Z. niedriger ist als der des Candelilawachses, so wird es trotz seines geringeren Härtungsvermögens vielfach als Ersatz für dieses verwendet.

Dem Fibrawachs sehr ähnlich ist das im Rohflachs in trockenen Sommern bis über 3% vorhandene Flachswachs, dessen Gewinnung aus dem bei der Flachsröste entstehenden Pektinfettschlamm und aus dem in den Spinnereien abfallenden Flachsstaub verschiedentlich versucht wurde. Das Flachswachs besitzt eine grünlichbraune Färbung und eine dem Bienenwachs ähnliche Plastizität. Bisher gelangte es nur in kleinen Posten in Irland, Holland und Rußland in den Handel.

Einen mehr fettartigen Charakter besitzt das Baumwollwachs, ein schwarzgrüner, trotz der außergewöhnlich hohen Verseifungszahl aber nur schwer verseifbarer und bis höchstens 1% in der Baumwolle enthaltener Wachsstoff. Da praktisch nur schwer verwertbar, ist Baumwollwachs z. Z. wieder ganz aus dem Handel verschwunden.

Zuckerrohrwachs. Die auf den Zuckerrohrstengeln abgelagerte Wachsmasse bildet zahllose, ungleich lange Stäbchen, die an ihren Enden häufig gekrümmt erscheinen. Die hautartigen Wachsablagerungen werden von der Pflanze nicht absorbiert, sondern dienen zur Verstärkung der Oberhaut. Sie verhindern einerseits ein Austrocknen der Stengel und erleichtern andererseits das Abfließen des Regens. Das Zuckerrohrwachs wird aus den Rückständen gewonnen, welche sich beim Auspressen des Zuckerrohrs zur Entfernung des Saftes ergeben. In den Filterpreßkuchen sind bis zu 17% Wachs enthalten, welche durch Benzin- oder Benzolextraktion gewonnen werden. Das nach dem ersten Verfahren erhaltene Wachs ist fast weiß, während das durch Benzol extrahierte Wachs dunkler gefärbt ist und nochmals gereinigt werden muß. Das in dem Preßsaft suspendierte Wachs wird durch Schleudern entfernt. Die Gewinnung des Zuckerrohrwachses erfolgt auch in der Weise, daß die Stengel geschüttelt werden und das hierbei abstaubende Wachs nach einem Sammelbehälter geblasen wird.

Einige Zuckerfabriken in Natal haben bereits kleine Anlagen zur Gewinnung des Wachses aus Ubazuckerrohr errichtet. Außerdem befinden sich in anderen Teilen Südafrikas sowie in Java und Honolulu noch selbständige Betriebe, welche sich mit der Extraktion der von den einheimischen Zuckerfabriken aufgekauften Preßkuchen und wachshaltigen Abfälle zur Wachsgewinnung befassen.

Nach dem *E. P.* 5066/15 wird Zuckerrohrwachs dadurch gebleicht, daß es auf einer Lösung von 1% chlorsaurem Kalium und 2–5% Schwefelsäure geschmolzen und bei 90–100° mehrere Stunden lang mit Luft durchblasen wird, worauf eine Nachbehandlung mit Entfärbungskohle folgt.

Auch das *Kaffeewachs* erscheint nur in geringen Mengen im Handel. Es scheidet sich analog den Wachsabsonderungen aller anderen Pflanzenwachse an der Oberfläche der Kaffeebohne ab und wird als Abfallprodukt beim Entziehen des Coffeins gewonnen. Es ist braunschwarz, riecht stark nach Caprinsäure und ähnelt rohem Weichozokerit. Die Verwendung von Kaffeewachs zu Glanzmitteln ist durch *D. R. P.* 414 812 geschützt. Die wichtigsten Kennzahlen sind: *Schmelzp.* 56–58°, Säurezahl 40–54, Verseifungszahl 64–89.

Andere vegetabilische Wachse. Außer den genannten hauptsächlichen Vertretern der Wachsvegetabilien gibt es noch eine große Anzahl Pflanzen, welche auf ihrer Oberfläche Wachs ausscheiden. Selbst wenn dies, wie bei unseren Kernobstsorten, auch nur ein außerordentlich feiner Wachshauch ist, so lassen sich doch aus den Wurzeln, Stämmen, Zweigen, Blättern, Gräsern und Früchten sowie ihren Verwesungsprodukten wachsartige Körper durch Extraktion oder Vakuumdestillation gewinnen; nur ist ihr Gehalt daran so gering, die Pflanze selbst so selten oder das gewonnene Produkt so weich und minderwertig, daß sich eine systematische Gewinnung nicht rentiert und eine eingehende Untersuchung bisher auch unterblieben ist.

Von den vereinzelt und in geringen Mengen angebotenen Wachsarten seien nachstehende angeführt: Akonwachs, Strohwachs, Torfwachs (*F. P.* 338 736), Pisangwachs, Ocotillawachs, Godangwachs, Okubawachs (Ukuhubawachs), Balanophorenwachs, Kuhbaumwachs, Rhimbawachs, Raphinwachs (Ruffin), Milchbaumwachs, Myricawachs, Opiumwachs. Einige dieser Wachsprodukte sind stark harzhaltig und bilden den Übergang vom Wachs zum Kautschuk oder stellen Gemenge von wachsartigen mit harz- oder gummiartigen Körpern sowie Triglyceriden dar.

Rein *synthetische Wachse* von weißer bis schwach gelblicher Färbung sind Lanettewachs (DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G., Berlin-Charlottenburg), *Schmelzp.* 48–50°, hergestellt durch Verestern von Cetyl- und Oktodecylalkohol mit Palmitin- und Stearinsäure, Rilanwachs, *Schmelzp.* 80–82°, der gleichen Firma, ein Gemisch von höhermolekularen Alkoholen der Fettreihe, Wachssäure und durch Hydrierung gehärteten vegetabilischen Ölen, sowie Tegin (TH. GOLDSCHMIDT A. G., Essen), *Schmelzp.* 56–57°, bestehend aus Stearinsäureestern der Wollfettalkohole.

Vorstehende Produkte können als esterartige Verbindungen und auf Grund ihrer wachsartigen Beschaffenheit den Wachsen zugerechnet werden. Als Ersatz der natürlichen Wachse kommen sie aber nur in vereinzelten Sonderfällen in Frage, da

Härtungs- und Poliervermögen sowie die Aufnahmefähigkeit für Öl zu gering sind. Gut verwendbar sind diese Produkte dagegen für pharmazeutische Salbengrundlagen, kosmetische Cremes, als Überfettungsmittel für Seifen (*D. R. P.* 476261), als Fixateur für Riechstoffe (s. d. Bd. VIII, 729, und *D. R. P.* 441630), für Appretur-, Imprägnierungs- und Schmiermittel, zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, wie überhaupt als schutzkolloidisch wirkende Emulgatoren.

Abgesehen vom Montanwachs, das in Bd. **II**, 616ff., eingehend beschrieben ist, wären noch die auf Montanwachsbasis beruhenden und erst in den letzten Jahren in den Handel gekommenen *I. G.*-Wachse anzuführen, da diese Wachskörper wegen ihrer außergewöhnlichen Härte und glanzgebenden Eigenschaften in der wachsverarbeitenden Industrie eine große Bedeutung erlangt haben. Sie werden von der *I. G.* aus entharztem und durch Oxydation gebleichtem und gehärtetem Montanwachs hergestellt. Die wichtigsten Kennzahlen der Haupttypen sind in nachstehender Zusammenstellung angeführt.

Wachsart	*Spez. Gew.*	*Schmelzp.*	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Unverseifbares %
Döglingsöl	0,875–0,890	–	0,1–0,4	123–144	81,3–84	32–41
Spermacetiöl	0,877–0,885	–	0,1–0,3	123–134	68–85	37–42
Walrat	0,943–0,960	43–47	2–5,2	108–134	2,6–5,4	51–53
Wollfett, roh	0,937–0,970	32–38	14–15,5	78–125	17–26	40–50
„ gereinigt	0,970–0,973	40–42	0,5–4,5	98–127	10,6–15	35–45
Wollwachs	0,904–0,919	48–55	18–22	139–140	36–56	32–42
Bienenwachs, normal	0,959–0,970	61–65	16,8–21,5	88–107	3,6–5	50–54
„ gebleicht	0,964–0,968	63–66	18,6–22	90,4–92	4–6	50–54
„ indisches	0,950–0,965	63–64	5,8–7,5	81,7–103,2	6,8–11,6	50–52
Trigonen-(Meliponen-)Wachs	0,961–0,963	66–76	16,2–22,8	79,8–145,7	30,2–49,6	55–59
Hummelwachs	0,960–0,969	68–72	18–19,4	93–98,1	5–7	52–63
Chinesisches Insektenwachs	0,932–0,970	81–84	0,2–0,5	70–93	1,4–2,2	46–49
Schellackwachs	0,971–0,980	74–78	12,5–16	120–126	28–36	72–76
Carnaubawachs	0,990–0,999	83–85	4–9	78–86,5	10,1–13,5	54–55
Candelilawachs	0,982–0,996	66–70	12,7–20	56,3–68	14–36,8	66–74
Zuckerrohrwachs	0,980–0,982	73–80	8–10	48–57	9,2–12	68–70
Fibrewachs	0,968–0,988	61–66	16,5–30	61,4–75,6	13,2–15,3	67–72
Flachswachs	0,963–0,982	67–69	18–22	77–82	22–28	60–63
Baumwollwachs	0,965–0,980	64–66	38–45	159–178	23–38	28–34
I. G.-Wachs O.	1,030–1,045	102–104	20–33	100–145	0	6–15
„ „ „ O. P.	1,025–1,030	105–106	22–25	112–115	0	10–12
„ „ „ E.	1,010–1,020	80–83	15–30	135–180	0	8–15
„ „ „ B. J.	0,980–0,985	75–77	35–40	165–170	0	22–24
„ „ „ N.	0,990–1,000	70–73	75–78	118–126	0	15–16
„ „ „ CR.	1,000–1,010	80–83	30–35	115–130	0	12–15

Verwendung. Die angeführten Wachse bzw. ihre Mischungen werden in der Hauptsache verwendet für Kerzen, Wachsfiguren, Büsten, Bossierwachs, Cerophanien, Wachsblumen, Früchte, Perlen, Kunstwachsgemische, Walzenmasse für Phonographen und Diktiermaschinen, für Schallplatten, als Bindemittel und Zusatz für Pigment- und andere Farben, als Abbeiz-, Modellier- und Formmasse, als Hilfsmittel für Kupfersticharbeiten, in der Lithographie und Galvanoplastik, im Metallgewerbe und für Eisengießereien, in der Gummi-, Leder- und Sprengstoffindustrie, für Wachspapier, Kohlepapier, Durchschreibpapier, Buntpapier, für Imprägnierungen und Appreturen, für Isoliermaterialien, für Kitte und Kunstmassen, als Nähwachs, Bettwachs, Sattlerwachs, Schuhmacherwachs, für Glättemittel, Polituren, Wachsbeizen, Ofenpasten, Sattelseife, Lederschmieren, Glühwachs für Feuervergoldung, Siegelwachs, Stärkeglanz, zum Härten von Öl- und Fettgemischen, für Seifen, als Zusatz für Schuhcreme und Bohnermassen, Kaltpoliertinten, Saalwachs, Treibriemenwachs, Baumwachs, Kabelwachs, Skiwachs, Zahnkitt, Wachsbougies, als Grundlagen für Pflaster, Salben, Pomaden sowie sonstige chemische und kosmetische Artikel.

Zahlreich sind die Verfahren zur Herstellung von Wachsersatzprodukten. Von den verschiedenen patentierten Verfahren seien nachstehende angeführt: *D. R. P.* 27316 (Mischung von Ozokerit,

Harz und Paraffin mit 3–20% Schwefelblüten); *D. R. P.* 101 222 und 102 363 (wachsähnliches Produk durch Einblasen von Luft, Sauerstoff oder Ozon in eine auf 90° erhitzte Mischung von Paraffin und Kolophonium); *D. R. P.* 244 786 (durch Erhitzen im Autoklaven hergestellte Mischung von raffiniertem Montanwachs mit Glycerin); *D. R. P.* 256 856, 258 156, 275 165, 275 166 (Chlorierung von Erdölen, Paraffinen, Ozokerit, Montanwachs); *D. R. P.* 319 253, 322 794 (Chlorierung von Naphthalin; Nibrenwachs der *I. G.* vgl. auch ST. REINER, *Ztschr. angew. Chem.* 1929, 449); *D. R. P.* 385 375 (Oxydation aliphatischer Kohlenwasserstoffe); *D. R. P.* 388 289 (naphthensaure Salze mit Wachskörpern); *D. R. P.* 402 177 (Hartwachse mit trocknenden Ölen und Sikkativen); *D. R. P.* 405 850 (Oxydationsprodukte aus Paraffinkohlenwasserstoffen); *F. P.* 188 226 und 199 956 (Mischung von Paraffin mit Kolophonium und Talg); *F. P.* 328 937 (Mischung von Paraffin mit Japanwachs, Talg, Kolophonium und weißem Pech). Auch in den *F. P.* 331 714, 347 493 und 438 508 sowie *E. P.* 10324/03 und *A. P.* 735 538 sind ähnliche Zusammensetzungen beschrieben, während die *E. P.* 183 186/23, 209 064/23, 209 065/23, *A. P.* 1 158 205, *Schwz. P.* 94233 und 132 325 wachsartige Oxydations- und Kondensationsprodukte betreffen.

Literatur: BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1908. — K. BRAUN, Wachse und ihre Verwendung nebst Anleitung zur Herstellung von Wachspräparaten. Leipzig 1926. — J. DAVIDSOHN, Die Bleichung der Öle, Fette, Wachse und Seifen. Berlin 1931. — DONAT und MARGOSCHES, Das Wollfett und seine Gewinnung. Stuttgart 1901. — W. GLIKIN, Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten. 1913. — A. GRÜN, Analyse der Fette und Wachse. Berlin 1925. — G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle. Berlin 1910. — D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und -fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Berlin 1924. — M. KITT, Die Jodzahl der Fette und Wachsarten. Berlin 1909. — J. LEVKOWITSCH, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905. — C. LÜDECKE, Die Wachse und Wachskörper. Stuttgart 1926. — MARCUSSON, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette. Halle 1911. — L. SCHÄDLER, Die Untersuchung der Fette, Öle und Wachsarten. Berlin 1889. — L. SEDNA, Das Wachs und seine technische Verwendung. Wien-Leipzig 1919. — C. STIEPEL, Chemische Technologie der Fette, Öle, Wachse. Leipzig 1911. — UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. Leipzig 1929. — A. WIJNBERG, Het Rietwas en de Mogelijkheid zijner technische Winning. Amsterdam 1909. — WIZÖFF, Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie. Stuttgart 1930.

C. Lüdecke.

Wachstuch s. Ledererersatz, Bd. VII, 275.

Wacker-Kunst-Schellack (*Consortium* bzw. DR. ALEXANDER WACKER, München) ist ein Kunstharz und identisch mit Syntellac, s. d. Bd. VII, 8.

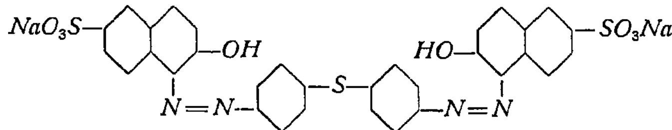
Wagenfette s. Schmiermittel, Bd. IX, 170.

Walk-Farbstoffe (*I. G.*) sind meist Chromfarbstoffe für die Wollenechtfärberei, die licht- und namentlich walkecht sind.

Walkgelb HG und H 5 G, 1913, O lassen sich im sauren Bade färben. O ist vielleicht ein Primulinazofarbstoff. Eigentliches Chromungsgelb ist dagegen die Marke R, die auch mit Chromacetat auf Baumwolle und Kammzug gedruckt wird.

Walkorange G, 1910, wird scharf sauer gefärbt und auch auf Wolle, Seide und Kammzug gedruckt, GN.

Walkrot 6 BA, GA, 1907, ferner G, 1893, der primäre Disazofarbstoff aus Thioanilin und 2 *Mol.* 2,6-Naphtholsulfosäure, können schwach sauer gefärbt werden.



Ristenpart.

Walrat s. Wachs, Bd. X, 293.

Warenzeichenschutz s. Rechtschutz, gewerblicher, Bd. VIII, 670.

Wärmeäquivalent s. Bd. I, 573 unter „Arbeit". *K. Arndt.*

Wärmeschutz s. Isolierung, Bd. VI, 272.

Wärmetönung ist die Summe der bei einer Umsetzung entwickelten Wärme und geleisteten äußeren Arbeit, in Calorien ausgedrückt; sie gibt an, um wieviel sich die gesamte Energie des Systems ändert. Zweckmäßig bezieht man sie auf den Umsatz eines Grammäquivalents. Man mißt die Wärmetönung in Calorimetern.

Literatur: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin 1923, S. 1489 bis 1546.

K. Arndt.

Waschblau ist die Bezeichnung für blaue Pigmente, die dem Wasch- oder Spülwasser beim Waschen der Wäsche zugesetzt werden, um den gelblichen Ton

der Wäsche zu verdecken. Man benutzt hierzu Ultramarin, Berlinerblau, Indigocarmin, Indanthren. Die Wäscheblaukugeln (Ultramarinkugeln) werden aus Ultramarin und einem Bindemittel, wie Dextrin, ev. Zusatz von Gips als Streckungsmittel, hergestellt (vgl. *Chem.-Ztg.* **1921**, 1041; *Farbe und Lack* **1912**, 378). Neuerdings verwendet man auch Waschblauessenzen, die man aus Teerfarbstoffen herstellt. Man löst z. B. nach *Seifensieder-Ztg.* **1912**, 744, 25 Tl. Reinblau in 1000 Tl. Wasser und fügt nach dem Erkalten 3 Tl. Essigsäure hinzu. Auch Waschblau J (*Geigy*), ein Indigoabkömmling, dient zum Bläuen der Wäsche und Bleichgut. *Ullmann.*

Wäscherei s. Reinigerei, Bd. VIII, 687.

Waschmittel s. Reinigerei, Bd. VIII, 687, Seife, Bd. **IX**, 363, Textilöle und Textilseifen, Bd. **IX**, 800.

Wasser, H_2O, stellt im reinen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine geschmack- und geruchlose, in dicker Schicht bläulich schimmernde Flüssigkeit dar, die, auf 0° abgekühlt, zu Eis erstarrt. In vollkommener Ruhe kann es bis auf −4° unterkühlt werden; die geringste Erschütterung bringt es alsdann aber unter raschem Temperaturanstieg auf 0° zum Gefrieren. Bei normalem Druck von 760 *mm* siedet das Wasser bei 100° und verwandelt sich dabei in Dampf, der so lange als gesättigt gilt, als er mit der Flüssigkeit noch in Berührung bleibt. Der gebildete Wasserdampf nimmt das 1651fache Volumen des Wassers ein. Volumen und *spez. Gew.* des Wassers bei verschiedenen Temperaturen können folgender Tabelle entnommen werden:

Temperatur Grad	Volumen 1 *g* erfüllt *cm*³	*Spez. Gew.* 1 *cm*³ wiegt *g*	Temperatur Grad	Volumen 1 *g* erfüllt *cm*³	*Spez. Gew.* 1 *cm*³ wiegt *g*
0	1,000132	0,999868	17	1,001200	0,998801
1	1,000073	0,999927	18	1,001380	0,998622
2	1,000032	0,999968	19	1,001571	0,998432
3	1,000008	0,999992	20	1,001773	0,998230
4	1,000000	1,000000	21	1,001895	0,998019
5	1,000008	0,999992	22	1,002208	0,997797
6	1,000032	0,999968	23	1,002441	0,997565
7	1,000071	0,999928	24	1,002685	0,997323
8	1,000124	0,999876	25	1,002938	0,997071
9	1,000192	0,999808	26	1,003201	0,996810
10	1,000273	0,999727	27	1,003473	0,996539
11	1,000368	0,999632	28	1,003755	0,996259
12	1,000476	0,999525	29	1,004046	0,995971
13	1,000596	0,999404	30	1,004346	0,995673
14	1,000729	0,999271	50	1,012070	0,988070
15	1,000874	0,999126	70	1,022700	0,977810
16	1,001031	0,998970	100	1,043430	0,958380

Die größte Dichte besitzt das Wasser bei 4°. Bei dieser Temperatur wiegt 1 dm^3 genau 1 *kg*. 1 *l* Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 0,8064 *g*, bei 100° 0,6057 *g*. Beim Gefrieren dehnt sich Wasser um etwa 10% seines Volumens aus; 1 Raumteil Wasser gibt 1,1 Raumteile Eis. Das *spez. Gew.* des Eises beträgt 0,91673 bei 0°. Die spezifische Wärme des Wassers beträgt 1, die des Eises 0,502 *Cal.*, die des Wasserdampfes bei konstantem Druck für das Temperaturbereich 100–800° 0,482 *Cal.*

Um Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, d. h. den Übergang aus der festen in die flüssige Form zu bewirken, ist die Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge – Schmelzwärme –, u. zw. 80 *Kcal.* je *kg*, erforderlich. Da das Thermometer trotz Wärmezufuhr bei diesem Übergang konstant bleibt, spricht man auch von latenter Schmelzwärme. Soll weiterhin Wasser von 100° in Dampf von 100° übergeführt werden, so ist hierzu die Zufuhr von 539 *Kcal.* je *kg* erforderlich; man bezeichnet diese Wärmemenge als latente Verdampfungswärme. Schmelz- und Verdampfungswärme sind für Wasser am höchsten von allen Stoffen, und die große

Menge latenter Wärme, die das Wasser bei Änderung seines jeweiligen Aggregatzustandes aufnehmen bzw. abgeben kann, erklärt seine große Bedeutung für die Technik. Die sog. Gesamtwärme, d. h. die Wärmemenge, die zur Verdampfung eines Quantums Wasser erforderlich ist, zerfällt in 3 Teile: 1. Flüssigkeitswärme, d. h. derjenige Anteil, der erforderlich ist, die Flüssigkeit auf den Verdampfungspunkt zu bringen; 2. innere Verdampfungswärme, d. i. die zur Änderung der Energie im Körper erforderliche Wärmemenge; 3. äußere Verdampfungswärme, d. h. jene Wärmemenge, die zur Überwindung des äußeren Drucks beim Übergang vom Flüssigkeitsvolumen zum Dampfvolumen gebraucht wird.

Oben wurde bereits erwähnt, daß 1 *kg* Wasser bei der Verdampfung das 1651fache seines Volumens an Dampf liefert. Wirkt dieser Dampf in einem Zylinder von 100 cm^2 Fläche, so müßte ein in diesem Zylinder gleitender Kolben um 165,1 *m* gegen den äußeren Luftdruck gehoben werden, d. h. es müßte eine Arbeit von $165{,}1 \times 103{,}34 = 17\,100$ *mkg* geleistet werden. 424 *mkg* entsprechen aber einer *W.E.* Demnach beträgt die aufzuwendende Arbeit oder Raumschaffungsarbeit bzw. der dieser entsprechende Wärmebetrag — äußere Verdampfungswärme — $17\,100:424 = 40{,}3$ *W.E.*

Um also Wasser von 0^0 in Dampf von 100^0 überzuführen, ist eine Gesamtwärme von rund $100 + 495{,}7 + 40{,}3 = 636$ *Kcal.* erforderlich. Nach REGNAULT benötigt ganz allgemein 1 *kg* Wasser von 0^0 zur Überführung in Dampf von t^0 eine Wärmemenge von $605{,}5 + 0{,}305\,t$ *Kcal.* Nach dieser Formel nimmt somit die zuzuführende Gesamtwärme mit steigender Temperatur nur um einen geringen Betrag zu, während die Dampfspannung sehr erheblich zunimmt, ein Ergebnis, das für die wirtschaftliche Ausnutzung des Dampfes von größter Wichtigkeit ist. Dampf von 12 *Atm.* abs. Druck besitzt eine Temperatur von 189^0, Dampf von 4 *Atm.* abs. Druck eine solche von 143^0. Setzt man diese Werte in obige Formel ein, so ergeben sich 662 bzw. 649 *Kcal.*, die man aufwenden muß, um Dampf von 12 bzw. von 4 *Atm.* abs. Druck zu erhalten. Dies besagt, daß man stets, soweit nicht sonstige Gründe dagegen sprechen sollten, dem höher gespannten Dampf den Vorzug geben wird. Die Maschine nimmt weniger Raum ein und wird sich im Betrieb billiger und wirtschaftlicher stellen.

Sehr übersichtlich sind Druck und Temperatur gesättigter Dämpfe im Verhältnis zur jeweiligen Gesamtwärme in folgender Tabelle (nach ZEUNER) zusammengestellt:

1	2	3	4	5	6	7
Druck in *kg* per cm^2 (absolut)	Temperatur Grad	1 m^3 Dampf wiegt	Flüssigkeitswärme in *W. E.*	Verdampfungswärme		Gesamtwärme in *W. E.*
				innere in *W. E.*	äußere in *W. E.*	
0,1	45,58	0,067	45,65	539,35	35,41	620,40
0,125	50,00	0,083	50,09	536,25	35,55	621,89
0,2	59,76	0,129	59,89	528.13	36,70	624,73
0,5	80,90	0,306	81,19	511,41	38,58	631,17
1	99 09	0,587	99,58	497,02	40,13	636,72
2	119,57	1,128	120,87	480,82	41,78	642,97
3	132,8	1,651	133,85	470,36	42,79	647,00
4	142,8	2,163	144,10	462,43	43,53	650,06
5	150,99	2,667	152,48	455,97	44,11	652,55
6	157,94	3,164	159,63	450,47	44,58	654,66
7	164,03	3,656	165,89	445,65	44,99	656,53
8	169,46	4,144	171,49	441,36	45,33	658,18
9	174,38	4,629	176,58	437,47	45,46	659,69
10	178,89	5,109	181,24	433,90	45,92	661,06
11	183,05	5,589	185,56	430,61	46,16	662,33
12	186,99	6,063	189,59	427,53	46,39	663,52
13	190,57	6,534	193,38	424,66	46,59	664,63
14	194,00	7,006	196,44	421,95	46,78	665.69
15	197,24	7,477	200,32	419,38	46,96	666,66
20	211,34	9,794	215,07	408,23	47,66	670,96

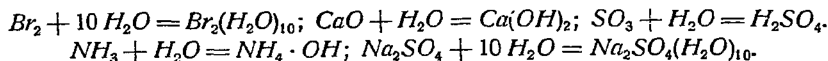
Mit zunehmender Spannung nimmt die Temperatur des Dampfes nur ganz unwesentlich, ähnlich wie die Gesamtwärme, zu, und aus Spalte 3 ersieht man, daß Dampf von 2, 3, 4 *Atm.* Druck auch 2-, 3-, 4mal so schwer ist als Dampf von 1 *Atm.* Spalte 4 zeigt, daß die Flüssigkeitswärme mit zunehmender Spannung anwächst, während die innere Verdampfungswärme sinkt und die äußere für alle Drucke annähernd konstant bleibt. Aus Spalte 4, oben, ist schließlich noch zu entnehmen, daß mit abnehmendem Druck auch der Siedepunkt fällt. Bekanntlich siedet Wasser auf dem Montblanc in einer Höhe von 4700 *m* und bei einem mittleren Barometerstand von 417 *mm* bei rund 84^0.

Elektrolytische Dissoziation des Wassers. Wasser ist nach Gleichung $H_2O = H^{\cdot} + OH'$ in geringem Grade elektrolytisch dissoziiert in Wasserstoffion und Hydroxylion. Nach MICHAELIS (Wasserstoffionenkonzentration 1922, S. 11) beträgt die Dissoziationskonstante k_w bei 22^0 rund 10^{-14}, d. h. ein Zehnmillionstel zum Quadrat. „Daraus folgt, daß in reinem Wasser sowohl die $H^{\cdot}$-Ionen wie die OH'-Ionen in einer Konzentration von 10^{-7} oder ein Zehnmillionstel Gramm-Ion pro *l* (d. i. ein Zehnmillionstel normal) vorhanden sind. Diese Zahl erscheint ungeheuer klein, sie ist aber trotzdem scharf definiert. Bedenkt man, daß 1 Grammmolekül einer beliebigen Substanz $6{,}2 \cdot 10^{23}$ *Mol.* enthält (LOSCHMIDsche Zahl), so folgt daraus, daß in reinem Wasser pro *l* doch noch $6{,}2 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6{,}2 \cdot 10^{16}$, also in einem mm^3 $6{,}2 \cdot 10^{10}$ oder 62 Milliarden $H^{\cdot}$-Ionen und ebensoviel OH'-Ionen vorhanden sind. 1 *l* enthält $1000/18 = 55{,}56$ Mole H_2O, also $55{,}56 \cdot 6{,}2 \cdot 10^{23} = 344 \cdot 10^{23}$ *Mol.* H_2O; andererseits enthält 1 *l* Wasser $6{,}2 \cdot 10^{16}$ $H^{\cdot}$-Ionen. Von je 555 Million. H_2O-*Mol.* ist also bei 22^0 immer ein einziges dissoziiert."

Nach obiger Gleichung entstehen aus vollkommen reinem Wasser genau gleiche Wasserstoffionen- und Hydroxylionenmengen; dieses Wasser zeigt neutrale Reaktion. Enthält das Wasser hingegen Stoffe gelöst, dann können Fälle eintreten, bei denen eine Gleichheit der Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkonzentration nicht besteht; überwiegt die Wasserstoffionenkonzentration, dann ist die Lösung sauer, u. zw. umso stärker, je höher die Wasserstoffionenkonzentration; überwiegt die Hydroxylionenkonzentration, dann ist die Lösung alkalisch, u. zw. umso stärker, je höher die Hydroxylionenkonzentration ist. Das Produkt k_w aus Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkonzentration ist für eine bestimmte Temperatur stets konstant, bespielsweise 10^{-14} bei 22^0. Bei Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration ist es möglich, die Reaktion einer Lösung ganz genau anzugeben. So würde eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-7} bei 22^0 die Neutralität bedeuten, ein höherer Wert als 10^{-7} saure, ein geringerer Wert alkalische Reaktion. Nach Vorschlag von S. P. L. SÖRENSEN (Enzymstudien II; *Biochem. Ztschr.* **21**, 131 [1909]) verwendet man statt obiger Angaben der Wasserstoffionenkonzentrationen den negativen Logarithmus und bezeichnet die so erhaltene Zahl als Wasserstoffexponent. Im obigen Beispiel gibt dann die Zahl 7 bei 22^0 die neutrale Reaktion an, Zahlen unter 7 bei 22^0 die saure Reaktion, u. zw. eine umso stärkere, je niedriger die Zahl ist; Zahlen über 7 zeigen bei 22^0 alkalische Reaktion an, u. zw. umso stärkere, je höher die Zahl. Der Wasserstoffexponent wird mit dem Symbol p_{Hx} bezeichnet, wobei x die Temperatur bedeutet. Da die elektrolytische Dissoziation des Wassers mit der Temperatur stark ansteigt, darf die Temperaturangabe nicht vergessen werden, da sonst der Wasserstoffexponent unbestimmt bleibt. So bedeutet $p_{H_{22}} = 5{,}7$ saure Reaktion, $p_{H_{100}} = 5{,}7$ hingegen neutrale Reaktion. Über die Beziehung zwischen Temperatur und Wasserstoffexponent s. TAUSSIG (Der Wasserstoffexponent. Ein Beitrag zur Korrosionsfrage in Dampfkesseln. *Kohle und Erz* **1927**, S. 519, 559). Über die Bestimmung des Wasserstoffexponenten s. Analytik.

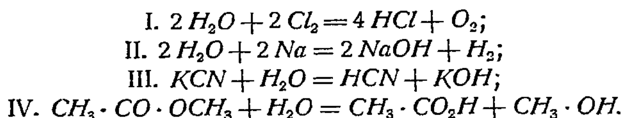
Chemische Eigenschaften. Als Lösungsmittel ist Wasser besonders dadurch ausgezeichnet, daß Salze, Säuren und Basen sich in ihm meist unter weitgehender elektrolytischer Dissoziation auflösen. Diese dissoziierende Kraft steht wahrscheinlich im Zusammenhange mit seiner hohen Dielektrizitäskonstante (Bd. **III**, 684), die 81 beträgt, und seinem „ungesättigten" Charakter, d. h. mit seiner Neigung, mit sehr vielen Stoffen Hydrate zu bilden.

Wasser verbindet sich mit Elementen und Verbindungen, wobei Stoffe von sehr verschiedener Beständigkeit entstehen. Letztere ist jeweils gekennzeichnet durch den Partialdruck des Wasserdampfes, der mit der Verbindung (dem Hydrat) und dem wasserfreien Bestandteil bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht steht, z. B.:



$$Br_2 + 10\,H_2O = Br_2(H_2O)_{10};\; CaO + H_2O = Ca(OH)_2;\; SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$
$$NH_3 + H_2O = NH_4 \cdot OH;\; Na_2SO_4 + 10\,H_2O = Na_2SO_4(H_2O)_{10}.$$

Die Umsetzungen des Wassers mit anderen Stoffen lassen sich auf 3 Typen bringen: 1. Oxydationsmittel setzen Sauerstoff aus dem Wasser in Freiheit (I). — 2. Reduktionsmittel setzen Wasserstoff in Freiheit (II). — 3. Es findet Hydrolyse statt (III, IV).



$$\text{I. } 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2;$$
$$\text{II. } 2\,H_2O + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2;$$
$$\text{III. } KCN + H_2O = HCN + KOH;$$
$$\text{IV. } CH_3 \cdot CO \cdot OCH_3 + H_2O = CH_3 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot OH.$$

Auf viele Reaktionen wirkt Wasser katalytisch ein. Spuren von Wasser beschleunigen die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, die Bildung von Ammoniumchlorid aus Salzsäure und Ammoniak.

Über die Bildung und Zersetzung des Wassers vgl. ABEGG, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. II, 76ff., Abteilung 1. Nach BERTHELOT und MATIGNON beträgt die Bildungswärme von 1 *kg-Mol.* Wasser aus den Elementen bei konstantem Druck und 0° gasförmig 58 100 *Kcal.*, flüssig 69 000 *Kcal.*, fest 70 400 *Kcal.*

Die Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff wird erst bei sehr hohen Temperaturen merklich und beträgt in absoluter Temperatur bei 1397° 0,0078 *Vol.-%*, bei 2257° 1,77 *Vol.-%*, bei 3092° 13,0 *Vol.-%*. Bei der Elektrolyse des Wassers entstehen Wasserstoff und Sauerstoff, unter gewissen Umständen auch Ozon und Wasserstoffsuperoxyd. Da Wasser sehr geringes Leitvermögen besitzt, so handelt es sich in der Praxis stets um die Elektrolyse verdünnter Lösungen, Schwefelsäure, Alkalilauge (vgl. Sauerstoff, Bd. **IX**, 76, und Wasserstoff, Bd. **X**, 379).

Geschichtliches. Die Auffassung des Altertums, daß das Wasser ein Element sei, hielt sich bis spät ins 18. Jahrhundert. CAVENDISH stellte als erster 1781 fest, daß durch Verbrennung von Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre nur Wasser gebildet wurde, und 1783 lieferte LAVOISIER den ersten und strengen Beweis für die Zusammensetzung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff. Die genauesten Versuche über die Gewichtsverhältnisse wurden von DUMAS im Anschluß an früher bereits durchgeführte Versuche von DULONG und BERZELIUS ausgeführt. Diese Versuche ergaben, daß 88,89 *Gew.-Tl.* Sauerstoff sich mit 11,11 *Gew.-Tl.* Wasserstoff zu 100 *Gew.-Tl.* Wasser verbinden. Auf 1 *Gew.-Tl.* Wasserstoff entfallen rund 8 *Gew.-Tl.* Sauerstoff oder auf 2 *Vol.* Wasserstoff 1 *Vol.* Sauerstoff.

Vorkommen und Bedeutung. In den 3 Aggregatformen dampfförmig, flüssig und starr bildet das Wasser einen Hauptbestandteil der Erdoberfläche. Von ungefähr 510 Million. km^2 sind rund 363,5 Million. km^2 Meeresfläche; das Flächenverhältnis von Wasser zu Land ist 2.54:1, während das Volumenverhältnis von Wasser zu Land sich wie 12:1 verhält. Die mittlere Tiefe der Meere beträgt 3500 *m*; ihre tiefsten Stellen befinden sich nicht, wie angenommen werden könnte, inmitten der Ozeane, sondern in der Nähe des Festlandes, beispielsweise: 110 Seemeilen seewärts der Kurilen 8513 *m* Tiefe, nordöstlich von Neuseeland 9420 *m* Tiefe, 70 Seemeilen nördlich von Portorico 8341 *m* Tiefe.

Die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf hängt, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, von der jeweiligen Temperatur ab. Steigt diese, so wird auch mehr Wasserdampf aufgenommen, und umgekehrt. Ist für eine bestimmte Temperatur die Luft mit Dampf gesättigt, d. h. der Sättigungspunkt erreicht, so wird keine Feuchtigkeit mehr aufgenommen. Tritt in diesem Augenblick, wie beispielsweise bei Sonnenuntergang, Abkühlung unter diesen, den sog. Tau- oder Sättigungspunkt, ein, so scheidet sich ein Teil der Luftfeuchtigkeit in flüssiger Form als zarte Wolke, Nebel, leichter Regen, allgemein als Niederschlag ab.

Unter Tau versteht man die bei Abkühlung der Temperatur aus aufsteigender Boden- bzw. Pflanzenfeuchtigkeit sich bildenden geringen Niederschläge, die also mit der Luftfeuchtigkeit nichts zu tun haben und unabhängig von dieser auftreten. Ohne feuchten Boden auch kein Tau. Nebel entsteht durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit, kann aber bis -13^0 unterkühlt werden, ohne seine flüssige Beschaffenheit zu verlieren. Durch Staubteilchen in der Luft gelangt er in feinsten Tröpfchen zur Ausscheidung. Ohne Staub kein Nebel, keine Wolken, kein Regen und Schnee. Durch Verdichtung des Nebels in höheren Luftschichten entstehen Wolken, die aus feinsten Tröpfchen bestehen und bei rascher Kondensation als Regen zu Boden fallen. Reif bildet sich aus Luftfeuchtigkeit unter dem Gefrierpunkt in fester Form; Taubildung braucht nicht vorauszugehen. In Berührung mit festen Gegenständen bildet sich Raureif hauptsächlich an der dem Winde zugekehrten Seite. Zentimeterlange Ablagerungen feinster Krystallbildungen kann man dann beobachten.

Die vorerwähnte Abkühlung der Luftschichten kann durch verschiedene Ursachen bewirkt werden, beispielsweise durch Mischung mit kalter Luft und Berührung mit kalten Körpern. Hierauf führte auch als erster der Engländer JAMES HUTTON (1726—1796) die Regenbildung zurück. Nach neueren Untersuchungen BETZOLDS trifft dies höchstens für Nebel und leichte Wolkenbildungen zu. Starke Niederschläge, Sturm und plötzliche Wolkenbildungen werden nur durch scharfe Abkühlung der Luft infolge aufsteigender Luftströme erklärt. Solche Luftströmungen entstehen durch Überhitzung des Bodens oder durch Eintritt von Luftmassen in ein barometrisches Minimum. Bei diesem Aufstieg wird Arbeit geleistet und Wärme verbraucht, die benachbarten Luftschichten entnommen wird, wodurch es alsdann zur Abkühlung dieser kommt. Nach KREMSER beträgt im Sommer die Abkühlung der Luft pro 100 *m* und in Höhen von:

0—1134 *m*	bis 1763 *m*	bis 2250 *m*	bis 2405 *m*	bis 7000 *m*
$0{,}99^0$	$0{,}83^0$	$0{,}75^0$	$0{,}41^0$	$0{,}2^0$

Im Winter ist die Temperaturabnahme in den unteren Schichten geringer, weil auf diese schon der kalte Boden abkühlend wirkt. In 18000 *m* Höhe wurden mittels Registrierballons -52^0 bis -68^0 gemessen.

Maximale Feuchtigkeit ist diejenige Wasserdampfmenge, die Luft bei einer bestimmten Temperatur überhaupt aufnehmen kann.

Unter absoluter Feuchtigkeit der Luft versteht man die in 1 m^3 Luft enthaltene Wasserdampfmenge, ausgedrückt durch ihren jeweiligen Druck in *mm* Quecksilbersäule, im Gegensatz zur relativen Feuchtigkeit, die das Verhältnis ausdrückt zwischen maximaler und absoluter Feuchtigkeit.

Bezeichnet man die maximale Feuchtigkeit mit M, die absolute mit A, so ist die relative Feuchtigkeit R in $\% = \frac{A}{M} \cdot 100$. Wenn somit die absolute Feuchtigkeit zu 13 *mm* Quecksilbersäule bei 20^0 gefunden wird, bei welcher Temperatur laut Tabelle auf S. 310 eine maximale Feuchtigkeit von 17,36 *mm* erreicht werden kann, dann ist $R = \frac{13}{17{,}36} \cdot 100 = 75\%$.

Für Berlin zeigt der Feuchtigkeitsgehalt der Luft folgende monatliche Durchschnittswerte nach BÖRNSTEIN (Leitfaden der Wetterkunde **1901**, 32):

	Absolute Feuchtigkeit *mm*	Relative Feuchtigkeit %		Absolute Feuchtigkeit *mm*	Relative Feuchtigkeit %
Januar	3,9	84	Juli	10,7	67
Februar	4,1	80	August	10,6	69
März	4,5	75	September	8,8	73
April	5,3	69	Oktober	7,2	79
Mai	7,1	64	November	5,1	83
Juni	9,6	66	Dezember	4,2	84

Nach demselben Autor ergeben sich für die maximale Feuchtigkeit bei gleichbleibendem Druck von 760 *mm* und bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

Temperatur Grad	Tension des H_2O-Dampfes oder Dampfdruck *mm*	Temperatur Grad	Tension des H_2O-Dampfes oder Dampfdruck *mm*	Temperatur Grad	Tension des H_2O-Dampfes oder Dampfdruck *mm*	Temperatur Grad	Tension des H_2O-Dampfes oder Dampfdruck *mm*
−30	0,38	−4	3,41	10	9,14	24	22,15
−25	0,61	−3	3,67	11	9,77	25	23,52
−20	0,94	−2	3,95	12	10,43	26	24,96
−15	1,34	−1	4,25	13	11,14	27	26,47
−14	1,56	0	4,57	14	11,88	28	28,06
−13	1,69	1	4,91	15	12,67	29	29,74
−12	1,84	2	5,27	16	13,51	30	31,51
−11	1,90	3	5,66	17	14,40	40	55
−10	2,15	4	6,07	18	15,33	60	149
− 9	2,33	5	6,51	19	16,32	80	355,4
− 8	2,51	6	6,97	20	17,36	100	760
− 7	2,72	7	7,47	21	18,47		
− 6	2,93	8	7,99	22	19,63		
− 5	3,16	9	8,55	23	20,86		

Aus der in *mm* Quecksilber ausgedrückten Tension läßt sich das Gewicht P der in 1 *Vol.* mit Wasserdampf gesättigter Luft enthaltenen Feuchtigkeit nach der Formel $P = \frac{1,2932 \cdot 0,623}{760\,(1+\alpha t)} \cdot T = \frac{1,0597}{1+\alpha t} \cdot T$ berechnen, worin T die Tension des Wasserdampfes, t die Temperatur, $\alpha = \frac{1}{273}$. 1,2932 das Gewicht von 1 *l* Luft unter Normalverhältnissen, 0,623 die Dichte des Wasserdampfes bedeuten. Da der Koeffizient $\frac{1,0597}{1+\alpha t}$ rein zufällig nicht weit von der Einheit entfernt ist, so ist das Gewicht in Grammen des in 1 m^3 Luft enthaltenen Wasserdampfes dem Zahlenwert angenähert gleich der Tension des Wasserdampfes in *mm* Quecksilbersäure. Die aus 1 m^3 Luft bei der Abkühlung sich ausscheidende Wassermenge kann somit aus obiger Tabelle, wie folgt, berechnet werden: Bei der Abkühlung feuchtigkeitgesättigter Luft beispielsweise von 25° auf 0° werden angenähert 23,52 − 4,57 = 18,95 *g* tropfbarflüssiges Wasser abgegeben. Im allgemeinen ist die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt, wie der obigen Zahlentafel für Berlin zu entnehmen ist.

Die vorbeschriebenen Vorgänge der Verdunstung und Kondensation spielen sich in allen möglichen Abstufungen ewig ab, und wir können ganz allgemein sagen, daß alle Bodenfeuchtigkeit, soweit nicht durch Wechselwirkung chemischer Prozesse entstanden, einstmalen Luftfeuchtigkeit, schlechthin Meteorwasser gewesen sein muß.

Soweit der Vorgang ohne sichtbare Erscheinungen, wie Regen, Schnee, Sturm u. s. w., vor sich geht, verläuft er unbemerkt und unbeachtet. Welche Riesenmassen hierbei bewegt und in den Kreislauf gezwungen werden, soll ein Beispiel näher beleuchten, das HAACK (Berlin) in seiner Arbeit (Die Wasserversorgung der Stadt Berlin in Vergangenheit und Gegenwart. Das Wasser **1913**, Nr. 21 und 22) anführt.

Das für Groß-Berlin in Frage kommende Stromgebiet ist das der Spree, die bei Spandau in die Havel mündet. Die Spree ist ein natürlicher Grundwasserträger, und besonders im Sommer ist alles durch diesen Fluß abgeführte Wasser Grundwasser. Von der Niederschlagsmenge von 571 *mm*, die für Berlin im Jahresdurchschnitt normal ist, fließen etwa 7% oberirdisch ab, 20% gelangen in das Grundwasser, und 73% verdunsten (s. PIEFKE, *Journ. f. Gasbel.* **1900**, 328).

Die Verdunstung ist besonders im Sommer infolge der hohen Temperatur sehr stark und kann innerhalb 24^h bis 20 *mm* erreichen, besonders wenn lebhafte Winde wehen. Pro 1 km^2 würden also an einem Tage 20 000 m^3 Wasser verschwinden, und der Müggelsee hätte z. B. einen Verlust von 180 000 m^3 gleich dem 220. Teil seines Gesamtinhalts aufzuweisen. Die in das Grundwasser übergehende Menge des jährlichen Niederschlags beträgt etwa 114 *l* pro m^2. Das Stromgebiet der Spree umfaßt 10 100 km^2; es kommen also im Jahr ungefähr 1150 Million. m^3 in diesem Gebiet zur Versickerung, d. h. etwas mehr als die 8fache Menge des jährlich von Groß-Berlin benötigten Wassers.

INTZE (*Ver. öffentl. Gesundh.* **1901**, Heft 1) berechnet bei mittlerer Regenhöhe in Deutschland 1/3 der gefallenen Wassermenge für Abfluß, 1/3 für Versickerung, 1/3 für Verdunstung.

Ein Teil der Niederschläge füllt Teiche, Seen, Flüsse und Meere wieder auf; ein weiterer versickert durch die Bodenschichten und gelangt in das Grundwasser, nachdem die Erdschichten, entsprechend der Wasserkapazität des Bodens, sich mit Feuchtigkeit abgesättigt haben.

Nach PFEIFFER und PROSKAUER (Enzyklopädie der Hygiene, S. 412) wird Grundwasser in Bodenfeuchtigkeit oder hängendes im Gegensatz zum gesammelten stehenden oder fließenden Grundwasser unterschieden. Gesammeltes Grundwasser auf tiefliegender, undurchlässiger Schicht wird als geschlossenes Grundwasser bezeichnet und kommt infolge seiner Bakterienfreiheit für die Wasserversorgung in erster Linie in Betracht. Das Berliner Grundwasserbecken beispielsweise stellt eine 30—50 *m* tiefe, mit Sand, Kies und Tonnestern angefüllte Mulde der Diluvialschicht dar, die auf einer 50—60 *m* starken Tonschicht aufliegt. Unterhalb dieser befindet sich ein zweites stark chlorhaltiges Grundwasserbecken, das infolge seines Chloridgehalts aber zu Versorgungszwecken nicht herangezogen werden kann. Auf undurchlässigen Bodenschichten bewegt sich der Grundwasserstrom, soweit es sich um keine abgeschlossenen Mulden handelt, mit Geschwindigkeiten von 0,14—0,4 *m/h* vorwärts, nahe unter Tag bzw. in großen Tiefen. Tritt solches Wasser aus seinen unterirdischen Gängen und Kanälen selbständig wieder zutage, so wird es als Quelle oder Quellwasser bezeichnet. Gefaßte Wasserstellen, die künstlich erbohrt worden sind, werden als Flach- und Tiefbrunnen unterschieden. Tritt das Wasser unter eigenem Druck zutage, so wird die Schöpfstelle als artesischer Brunnen bezeichnet.

Ist die Versickerung gering, so verändern sich die oben aufgeführten INTZEschen Zahlen; insbesondere erhöht sich beim Vorherrschen undurchlässiger Schichten im Untergrunde der oberirdische Abfluß ganz bedeutend. FISCHER (Das Wasser, S. 2) führt aus, daß man nach Beobachtungen bei den Talsperren im bergischen Lande bei Niederschlägen von 100—120 *cm* mit 70, 80, ja sogar mit 90 *cm* Abfluß rechnen kann. Von großer Wichtigkeit sind diese Verhältnisse für die durch die Flüsse sekundlich transportierten Wassermengen: der Spree zwischen 13 und 14 m^3, Weser zwischen 90 und 1600 m^3, Oder zwischen 81 und 2300 m^3 (bei Glogau gemessen), Rhein zwischen 1500 und 9000 m^3 (bei Emmerich).

Die mittlere Höhe der Niederschläge beträgt nach GERHARDT (l. c.) für Berlin 571 *mm*, Wien 506 *mm*, Paris 483 *mm*, für Genf 822 *mm*, Bergen 2253 *mm* und in den einzelnen Stromgebieten Deutschlands: Rhein (Koblenz) 680 *mm*, Weser (Bremen) 677 *mm*, Elbe 719 *mm*, Havel 591 *mm*, Spree 571 *mm*, Bober 995 *mm*, Donau 892 *mm*, Küste der Ostsee 495 *mm*, Küste der Nordsee 511 *mm*.

Bei der ungeheuren und dauernd ansteigenden Inanspruchnahme des Grundwassers zu Zentralwasserversorgungen, hauptsächlich in Deutschland, tritt leicht ein Absenken des Grundwasserspiegels ein, das in der heißen Jahreszeit vielfach zur Kalamität werden kann. Auf die Vornahme von Versickerungsversuchen zur künstlichen Erzeugung von Grundwasser auf dem Berliner Wasserwerk Müggelsee (*Gesundheitsing.* **1913**, 522) sei hier verwiesen. Durch in den Erdboden eingetriebene Brunnenfilter von 150 *mm* Durchmesser und 2,5 *m* Länge gelang es, pro Sekunde 4 *l* Wasser bakterienfrei in den Untergrund abzuleiten.

Beschaffenheit des natürlichen Wassers. Reines Wasser im chemischen Sinne gibt es in der Natur nicht. Die Farbe der natürlichen Gewässer weicht von der des reinen Wassers wegen der in ihnen gelösten und suspendierten Stoffe ab. Ferrocarbonat und Calciumsalze machen die Wasserfarbe grün, Humussubstanzen gelb bis gelbgrün. Auf die Trübung der Gewässer läßt sich deren Farbe nicht allgemein zurückführen; doch spielt bei der grünen Farbe der Meere in der Nähe der Küste die Trübung, also die Reflexion kurzwelligen Lichtes an kleinen suspendierten Teilchen, eine Rolle. Meteorwasser enthält, infolge seines außerordentlich großen Lösungsvermögens, in stets wechselnden Mengen Luftbestandteile gelöst, und nicht zum mindesten ist die sog. Aggressivität weicher Wässer auf die in ihnen gelösten Luftbestandteile zurückzuführen, wie später noch gezeigt werden soll. Im Regenwasser finden sich (BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie 88, 189; BELULCCI ebenda 88, 795) neben den sonstigen gasförmigen Luftbestandteilen geringe Mengen

Ammoniak und Salpetersäure, auch anorganische Beimengungen, insbesondere Kochsalz und Sulfate, vor. GRAYS (WOLLNY, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik 88, 87) Untersuchungen ergaben in *mg* pro *l* 7,74 Chlor, 2,01 Schwefelsäure, 0,12 Ammoniak und 0,14 Salpetersäurestickstoff.

Temperatur Grad	Sauerstoff cm^3	Stickstoff cm^3	Kohlendioxyd cm^3
0	48,57	23,34	1692
5	42,46	20,62	1403
10	37,54	18,34	1172
15	33,58	16,55	996,3
20	30,34	15,09	853,6
25	27,49	13,91	732,7
30	25,09	12,90	636,0
35	23,18	11,92	559,1
40	21,54	11,06	492,3
45	19,99	10,32	435,1
50	18,57	9,67	385,1
60	15,89	8,35	291,4
70	12,97	6,91	
80	9,64	5,24	
90	5,49	3,04	
100	0,00	0,00	

Nach WINKLER (*B.* **1891**, 3602) und BOHR und BOCK (Wiedemanns Ann. **1891**, 318) lösen 1000 cm^3 Wasser bei 760 *mm* Gesamtdruck nebenstehende Mengen von O_2, N_2 und CO_2.

Diese Löslichkeiten beziehen sich auf reinen Sauerstoff bzw. Stickstoff oder Kohlendioxyd. Luft hingegen besteht aus einem Gemisch dieser Gase, u. zw. 20,96 *Vol.-%* O_2, 79,01 *Vol.-%* N_2 und 0,03 *Vol.-%* CO_2, entsprechend einem Partialdruck von 0,2096 *atm.* für Sauerstoff, 0,7901 *atm.* für Stickstoff und 0,0003 *atm.* für Kohlendioxyd. Nach dem HENRY-DALTONschen Gesetz lösen sich die Gase sowohl einzeln als auch in Gemischen entsprechend ihrem jeweiligen Partialdruck in der Flüssigkeit auf. Unter Absorptionskoeffizienten versteht man das von einem Volumen des Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur aufgenommene Volumen eines Gases (reduziert auf 0° und 760 *mm*), wenn der Teildruck des Gases 760 *mm* beträgt.

Unter Berücksichtigung des HENRY-DALTON-Gesetzes und vorstehender Definition würde also die Volumeneinheit Wasser bei 0° und 760 *mm* aus dem Luftgemisch herauslösen an:

	Absorptionskoeffizient		Druck		Gelöste Volumen
Sauerstoff	0,0489	×	0,2096	=	0,010249
Stickstoff	0,02348	×	0,7901	=	0,018551
Kohlendioxyd	1,713	×	0,0003	=	0,000514

100 *Vol.* in Wasser gelöster Luft würden demnach enthalten: Sauerstoff 34,96 *Vol.*, Stickstoff 63,28 *Vol.*, Kohlendioxyd 1,75 *Vol.* Demgegenüber fand BAUMERT in einem Regenwasser: Sauerstoff 33,76 *Vol.*, Stickstoff 64,47 *Vol.*, Kohlendioxyd 1,74 *Vol.* Mithin ist die im Wasser gelöste Luft wesentlich sauerstoffreicher als die atmosphärische, ein Umstand, der hier nur angedeutet, auf dessen Wichtigkeit aber noch zurückzukommen sein wird.

1000 cm^3 Wasser enthalten in mit Luft gesättigtem Zustande bei 760 *mm* Druck (aus den WINKLERschen Tabellen berechnet):

Temperatur Grad	Sauerstoff		Stickstoff	
	cm^3/l	mg/l	cm^3/l	mg/l
0	10,19	14,56	18,44	23,06
5	8,91	12,73	16,30	20,38
10	7,87	11,25	14,49	18,12
15	7,04	10,06	13,07	16,34
20	6,35	9,08	11,90	14,88
25	5,75	8,21	10,95	13,70
30	5,24	7,48	10,14	12.68
35	4,83	6,90	9,36	11,70
40	4,48	6,40	8,67	10,84
45	4,15	5,93	8 08	10,10
50	3,85	5,50	7,54	9,43
60	3,28	4,68	6,49	8,11
70	2,66	3,80	5,34	6,68
80	1,97	2,87	4,03	5,03
90	1,11	1,59	2,32	2,90
100	0	0	0	0

Über die Löslichkeit von Sauerstoff bei Temperaturen bis 90° und Drücken bis 7 *Atm.* s. auch STOOFF (Mitt. der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene **1926**, S. 15).

Nach den Untersuchungen H. MEHRINGS (Der Sauerstoffgehalt verschiedener Wässer von landwirtschaftlichen Versuchsstationen **47**, 465 [1907]) scheint es als erwiesen, daß die Sauerstoffaufnahme des Wassers von seinem Salzgehalt unabhängig ist; immerhin ist auffallend und z. Z. auch nicht restlos aufgeklärt, weshalb der Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer vielfach Schwankungen aufweist, die scheinbar wenigstens außerhalb des HENRY-DALTONschen Gesetzes fallen. Ob und inwiefern luftelektrische oder magnetische Vorgänge, Temperaturwechsel, verbunden mit Lichtintensitätsschwankungen, und Reibungswiderstände hierbei eine Rolle spielen, steht noch nicht fest. Nach obiger Zahlentafel enthält ein mit Luft bei 15° gesättigtes Wasser 7,04 cm^3 Sauerstoff gelöst. Bei der Entgasung, beispielsweise unter $^1/_4$ *Atm.* Vakuum, würde eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes bis auf 2,47 cm^3 erfolgen;

er ist aber im allgemeinen wesentlich höher und kann nur durch scharfes mechanisches Zerreißen und Zerstäuben des Wassers ev. unter Erhöhung der Temperatur auf den richtigen Wert herabgedrückt werden. Ein Wasser, das nach WEHNER unter 760 *mm* Druck 6,60 cm^3 Sauerstoff zeigte, enthielt bei 570 *mm* nach Verlauf $^1/_2{}^h$ noch 6,40 cm^3, bei 380 *mm* oder $^1/_2$ *Atm.* nach der gleichen Zeit noch 6,15 cm^3 und bei 190 *mm* oder $^1/_4$ *Atm.* noch 5,65 cm^3 anstatt des theoretischen Wertes von 2,47 cm^3. Der O_2 wird zu Oxydationen verbraucht. Im Erdinnern verliert das Wasser restlos seinen Sauerstoffgehalt.

In Berührung mit der Erdoberfläche und beim Durchsickern durch die Erdschichten reichert sich das Wasser begierig mit allen möglichen anorganischen Stoffen der Erdkruste an. Unterstützt wird es hierbei durch seine gasförmigen Bestandteile, die es aus der Atmosphäre mitgebracht hat bzw. auf seinen unterirdischen Wegen noch aufnimmt. Die Aufnahme findet statt: durch direkten Lösungsvorgang, durch Einfluß des gelösten Kohlendioxyds auf Carbonate, Sulfide und Silicate, durch Wechselwirkung und gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der einzelnen Salze untereinander.

In die erste Kategorie gehören vor allem Chloride, Sulfate und die Carbonate der Alkalien, des Calciums, Magnesiums, Eisens und Mangans, ferner Nitrate, Nitrite, organische Substanzen und Ammoniak. Von den Alkalien wiegt Natron bei weitem vor. Kali stellt bekanntlich einen wichtigen Salzbestandteil der Pflanze dar. Auf 1 Äquivalent Na_2O entfallen nach BUNGE (Physiolog. d. Menschen **1901**, 113) im Roggen 9—57, Kartoffeln 31—42, Klee 99, Bohnen 110 Äquivalente K_2O. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß unter normalen Verhältnissen die Natriumsalze im Wasser stets vorwiegen werden, während Kaliumsalze nur bei entsprechendem Untergrund oder durch Verunreinigung in größeren Mengen ins Wasser gelangen können. Letzteres gilt übrigens für das Chlor bzw. Kochsalz, wenn seine Menge im Wasser normale Grenzen übersteigt und der Untergrund für eine Vermehrung Anhaltspunkte nicht bietet. Bei der leichten Reaktionsfähigkeit der Alkalicarbonate und -bicarbonate mit gelösten Calciumsalzen ist ein Vorhandensein der ersteren im Wasser selten zu beobachten; treten sie doch auf, wie verschiedentlich bei Brunnenwässern, so erhöht sich im allgemeinen die Alkalität dieser Wässer. Der Säureverbrauch bei der Ermittlung der Carbonathärte wird dann meist etwas höher gefunden, als der Gesamthärte entsprechend; ferner weisen solche Wässer meistens einen hohen Gehalt an freiem Kohlendioxyd auf, hingegen fehlen Erdalkalisulfate gewöhnlich.

Ein solches Wasser zeigte beispielsweise folgende Zusammensetzung: Freie Kohlensäure 52,2 *mg/l*, Gesamthärte 16,0°, Kalkhärte 14,56°, Magnesiahärte 1,44°; bei der Feststellung der Carbonathärte wurde ein Säureverbrauch von 6,5 cm^3 $^n/_{10}$-HCl je 100 cm^3 Wasser ermittelt, entsprechend 18,2° Carbonathärte. Da die Carbonathärte nicht höher als die Gesamthärte sein kann, ist die Differenz 18,2—16,0 = 2,2° auf die Gegenwart von 67,2 *mg/l* Natriumbicarbonat zurückzuführen. (Näheres über natriumbicarbonathaltige Wässer s. BÖHMER, *Ztschr. Unters- Nahrungs-Genußmittel* **1905**, 142.)

Als gewöhnlich auftretende Bestandteile sind weiterhin Magnesiumchlorid, weniger das Sulfat, und Calciumsulfat anzusehen, seltener die Nitrate, Nitrite und Ammoniak, die im allgemeinen aus der Zersetzung und mehr oder minder weit fortgeschrittenen Mineralisierung organischer bzw. organisierter Stoffe stammen. Ist der Stickstoff lediglich in Form von Salpetersäure vorhanden, so ist dies ein Beweis dafür, daß seine völlige Mineralisierung eingetreten ist, während Ammoniak und salpetrige Säure teils auf Verunreinigungen, teils auf Reduktionsprozesse zurückzuführen sind.

Der Ammoniakgehalt eines Wassers ist für SPÄT (*Arch. Hygiene* **1911**, 237) ein Maßstab für dessen zersetzende Kraft. In sterilem Wasser konnte er niemals Ammoniak nachweisen, wohl aber nach der Infizierung mit Bodenbakterien, während pathogene Keime, wie Bac. coli, keine bemerkenswerte Bildung von Ammoniak veranlassen. Ist also Ammoniak in einem Grundwasser nachweisbar und übersteigt sein Gehalt den Wert von 5 cm^3 $^n/_{100}$ pro *l*, so deutet dies nach SPÄT auf eine Verunreinigung durch Zuflüsse aus oberflächlichen Schichten. Siehe aber demgegenüber: KLUT (Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern, in Heft 10 der Mitteilungen aus der Kgl. Landesanstalt f. Wasserhygiene, S. 225—228), der die Bildung von Ammoniak auf die Reduktion der Nitrate durch Schwefelwasserstoff zurückführt.

Auf den Mangel an Sauerstoff im Grundwasser wurde bereits hingewiesen, und diesem Umstande ist in erster Linie das Auftreten von Eisen und Mangan zuzuschreiben. Metallisches Eisen wird durch Kohlendioxyd unter schwacher Wasserstoffentwicklung angegriffen, kommt aber in der Natur in gediegenem Zustande seiner leichten Oxydierbarkeit wegen nicht vor. Die 3wertigen Oxydformen des Eisens, Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Raseneisenerz [$Fe(OH)_3$], Brauneisenstein, stellen die höchsten und widerstandsfähigsten Oxydationsstufen des Eisens dar. Nicht diese können es sein, die, vom Kohlendioxyd gelöst, in das Grundwasser gelangen. Dagegen spricht schon die Tatsache, daß das gelöste Eisen nur in der Ferroform bei Abwesenheit von Sauerstoff in Lösung auftreten kann. Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, und Ferrooxyd, FeO, sind verhältnismäßig reichlich in Wasser löslich und entsprechend leicht durch schwache Säuren, wie Kohlendioxyd, angreifbar. In den unteren Bodenschichten muß also vorerst eine Reduktion der beständigen Oxydverbindungen zu Oxydulverbindungen eintreten, die hinterher durch das Wasser abgeführt werden. Als Reduktionsmittel wirken vor allem faulende organische Stoffe und der durch Kohlendioxyd aus Sulfiden in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff.

So fand LÜHRIG bei seinen Untersuchungen über die Wasserkalamität vom März 1906 im Breslauer Grundwasserfassungsgelände in den oberflächlichen humösen Schichten bis 0,4 *m* Tiefe sowie in den darunterliegenden Sanden verhältnismäßig viel Schwefelkiese, z. B. im feuchten Boden des Glogauer Fassungsgeländes 0,009 bis 0,0215% Schwefelkiese (nach WEISS, Dissertation 1910, Darmstadt). Mit geringen Abweichungen ist auf diese Vorgänge letzten Endes die Vereisenung des gesamten Grundwassers der norddeutschen Tiefebene zurückzuführen. Neben dem Kohlendioxyd und seltener der Schwefelsäure fördern die Humussäuren ganz wesentlich die Auflösung der Ferrooxyde, entsprechend ihrem stark sauren Charakter und ihrer Fähigkeit, beständige Verbindungen einzugehen. Da die obenerwähnten Reduktionsvorgänge, die eine Vereisenung des Grundwassers verursachen, erst in tieferen Schichten einsetzen, findet im allgemeinen, wenn auch nicht immer, ein Ansteigen des Eisengehalts und auch des Mangangehalts mit zunehmender Tiefe statt. Diesbezüglich von WEISS (l. c.) aufgeführte Versuche gelegentlich von Bohrarbeiten, betreffend Förderung eines brauchbaren Trinkwassers für die Stadt Glogau, haben folgende Ergebnisse geliefert:

Abessinierbrunnen Nr. 1	Gesamtrückstand	Fe_2O_3	$MnSO_4$	SO_3 gebunden *mg/l*
Wasser aus 11–10 *m* Tiefe	287,2	10,0	1,5	38,1
„ „ 8–7 „ „	208,0	7,43	0,9	44,2
„ „ 6–5 „ „	169,2	1,14	Spur	42,8
„ „ 3 „ „	183,2	0,47	„	40,6

Abessinierbrunnen Nr. 2	Gesamtrückstand	Fe_2O_3	$MnSO_4$	SO_3 gebunden *mg/l*
Wasser aus 11,6–10,6 *m* Tiefe ...	243,2	18,3	0,48	15,9
„ „ 8,5–7,5 „ „ ...	248,8	9,72	0,28	13,7
„ „ 6–5 „ „ ...	230,0	4,29	Spur	33,5
„ „ 4–3 „ „ ...	228,0	1,53	„	38,6

Bei der außerordentlichen Wichtigkeit der Eisenfrage für Zentralwasserversorgungen soll an dieser Stelle nochmals kurz auf die oben bereits erwähnte Breslauer Wasserkalamität zurückgekommen werden, da die dort aufgetretenen Verhältnisse ein ganz typisches Beispiel für das im vorstehenden geschilderte Vorkommen des Eisens im Grundwasser bieten. Bis zum Jahre 1905 schöpfte die Stadt ihr Wasser aus der Oder. Die stetig zunehmende Verschlechterung des Flußwassers, die auch durch Filtration nicht genügend behoben werden konnte, veranlaßte die Stadt, ein neues Grundwasserwerk im Odertal zwischen Oder und Ohle anzulegen. Das aus 317 Rohrbrunnen geförderte Wasser wurde auf dem Wasserwerk zwecks Enteisenung gerieselt, vorfiltriert und schließlich durch ein offenes Feinfilter von 2000 m^2 völlig gereinigt. Im Laufe der Zeit stellte sich Absenkung des Grundwasserspiegels ein; die Anlage, die für eine tägliche Leistung von 60000 m^3 vorgesehen war, förderte knapp 40000; der Eisengehalt stieg von 6 auf 20 *mg*, wurde aber durch die Filteranlage noch beseitigt. In der Nacht vom 28. auf den 29. März 1906 änderte sich urplötzlich die Beschaffenheit des Wassers vollständig. Die Reaktion wurde vorübergehend schwefelsauer, der Gehalt an gelösten Bestandteilen (Sulfaten) erhöhte sich auf das 3fache, der Eisengehalt stieg auf 80–100 *mg/l*, der Mangangehalt auf 50 *mg/l* (s. diesbezüglich WEISS, l. c.). In diesem Augenblick befand sich der Grundwasserspiegel so weit abgesenkt, daß die Saugrohre nur noch 50–80 *cm* eintauchten. Das Schlußergebnis ihrer Unter-

suchungen über die Ursachen der Verschlechterung fassen Landesanstalt und LÜHRIG folgendermaßen zusammen:

1. In den humösen Tonen, Schlickschichten genannt, des Grundwassergeländes haben sich mit der Zeit durch die Einwirkungen von Schwefelwasserstoff auf die dort unter Wasser lagernden Eisenerze Sulfide des Eisens in großen Mengen gebildet.

2. Bei der künstlichen Absenkung des Grundwasserspiegels sind diese unlöslichen Sulfide mit der Luft in Berührung gekommen und haben sich zu löslichen Sulfaten oxydiert. Diese lagerten mit ihrem weiteren Zersetzungsprodukt, der Schwefelsäure, in den oben ausgetrockneten Schichten fest, u. zw. während $1^1/_2$ Jahren.

3. Beim Eindringen des Hochwassers in das Gelände wurden die Eisensulfate aufgelöst, die Schwefelsäure aufgenommen, und beide vereint haben nun den angetroffenen Braunstein in Mangansulfat verwandelt: $2\,FeSO_4 + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2\,H_2O$.

4. Das Hochwasser, nunmehr eine starke Lösung von Eisen- und Mangansulfat enthaltend, drang bis zu den Rohrbrunnen vor bzw. mischte sich mit dem vorhandenen Grundwasser, wodurch die Sulfate in die Heberleitung und schließlich auf die Riesler gelangten (Literatur hierüber: DEBUSMANN, Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau. *Journ. f. Gasbel.* **1908**; LÜHRIG, Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Bekämpfung. *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **1907**).

Derselbe Vorgang, der in Breslau lokal, aber mit elementarer Wucht und urplötzlich in Erscheinung trat, spielt sich in milderer und abgeschwächter Form ständig in der Natur ab und bildet die Hauptursache für das Vorkommen des Eisens im Grundwasser. Die nahe Verwandtschaft des Eisens und Mangans, das vielfach gemeinschaftliche Vorkommen beider Elemente in der Natur, bringt es mit sich, daß Mangan ebenfalls oft im Grundwasser angetroffen wird. Für die norddeutsche Tiefebene ist dies bei der weiten Verbreitung des manganhaltigen Brauneisensteins fast durchweg der Fall. Wenn auf seine Gegenwart erst spät hingewiesen wurde, so liegt der Grund darin, daß die Manganverbindungen im Gegensatz zu den Eisenverbindungen sich durch Luftsauerstoff allein weder in neutraler noch schwach saurer Lösung oxydieren und abscheiden lassen. So konnten beispielsweise in dem Breslauer Falle durch die vorhandene Rieselanlage selbst die höchsten Eisengehalte fast restlos entfernt werden, während das Mangan nicht nur die Riesler, sondern auch die Feinfilter dauernd unbeeinflußt passierte. Auf die sich hieraus ergebenden Mißstände wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Zu den wichtigeren Eisen- und Manganquellen können gezählt werden:

	Eisen	Mangan	
Pyrmont	27 *mg/l*	20 *mg/l*	
Roncegno	897 „	8 „	als Sulfat
Marienbader Ambrosiusquelle	167 „	2,5 „	
Georg-Victor-Quelle	29,9 „	2,2 „	

Manganhaltiges Grundwasser wird in Dresden, Breslau, Nordhausen, Stettin, Bernburg, Krefeld, Hannover, Wiesbaden, Glogau gefördert. Die Gehalte schwanken zwischen 0,1—1,5 (Wiesbaden), 5,2 *mg* (Stettin) und darüber (LÜHRIG und BLASKY, *Chem.-Ztg.* **1907**, 255; R. WOG, *Ztschr. öffentl. Chem.* **1906**, 121).

Zu den löslichen Bestandteilen, die in mehr oder minder großen Mengen im Wasser stets angetroffen werden, zählt auch die sog. organische Substanz, über deren Beschaffenheit und Zusammensetzung man im Grunde jedoch noch nichts weiß und in der wohl Huminsäuren (Bd. **VI**, 203) enthalten sein dürften.

Der Menge organischer Substanz entspricht ein mehr oder minder großer Kaliumpermanganatverbrauch (s. S. 360); einen Einblick in die Größe der Verunreinigung eines Wassers durch organische Substanzen gewinnt man auch durch Bestimmung des Chlorverbrauchs, der sog. „Chlorzahl" (FROBOESE, *Arbb. Gesundheitsamt* **52**, 221; EGGER, Vom Wasser **1928**, 56) und des Chlordiagramms (LINK, *Gas u. Wasser* **1931**, 877).

Reines Wasser löst bei Raumtemperatur etwa 30 *mg/l* Calciumcarbonat, hingegen nach AUERBACH (*Ztschr. Elektrochem.* **1904**, 161) 801 *mg/l* Magnesiumcarbonat. Unter dem Einfluß der im Wasser vorkommenden freien Kohlensäure, wodurch die Carbonate in Bicarbonate übergeführt werden, erhöht sich die Löslichkeit ganz wesentlich. Nach TREADWELL und REUTER löst 1 *l* H_2O 385 *mg* Calciumbicarbonat

und bei 15° ein Gemisch von 1954 *mg* Magnesiumbicarbonat und 715,6 *mg* Magnesiumcarbonat auf. Der Gesamtkohlensäuregehalt des Wassers besteht somit aus der freigelösten Kohlensäure, aus der gebundenen und der sog. halbgebundenen Kohlensäure, die im Gegensatz zur gebundenen sich beim Kochen verflüchtigt. Gebundene und halbgebundene Kohlensäure bilden zusammen die Bicarbonatkohlensäure.

Um die Bicarbonate dauernd in Lösung zu halten, ist nach TILLMANS (*Gesundheitsing.* **1912**, 34) eine bestimmte Menge freier Kohlensäure erforderlich, die als zugehörige Kohlensäure bezeichnet wird. Die Menge dieser, zur Aufrechterhaltung der Gleichgewichtsbeziehung $CaCO_3 + nCO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 + (n\text{-}1)CO_2$ jeweils erforderlichen zugehörigen Kohlensäure kann der Zahlentafel auf S. 357 oder der Abb. 79 entnommen werden oder auch nach der Formel: zugehörige $CO_2 = CaO \cdot (\text{gebundene } CO_2)^2 \cdot 2{,}10^{-5}$ (alles in *mg/l*) berechnet werden. Sinkt die Menge zugehöriger Kohlensäure durch irgend welche Vorgänge unter den theoretischen Wert, dann scheidet sich nach und nach Calciumcarbonat aus, ein Vorgang, der von außerordentlicher Bedeutung für die Bildung natürlicher und künstlicher Rostschutzschichten ist. Erst die den Betrag an zugehöriger Kohlensäure übersteigende Menge freier CO_2 ist imstande, weiteres Calciumcarbonat aufzulösen; da infolgedessen die Bicarbonatmenge und damit auch die Carbonathärte ansteigt, die zugehörige CO_2 mit steigender Carbonathärte aber außerordentlich wächst, ist nicht die ganze Differenz zwischen freier und zugehöriger Kohlensäure für Marmor aggressiv. Die Menge dieser sog. kalkaggressiven Kohlensäure wird entweder aus der oben abgebildeten TILLMANSschen Kurve graphisch oder durch den HEYERschen Marmorlösungsversuch ganz genau ermittelt. Im letzteren Falle bestimmt man die Erhöhung der Carbonathärte, die bei der Einwirkung des Wassers auf Marmorpulver bis zum eintretenden Gleichgewicht stattgefunden hat. Für die Korrosion der Metalle kommt nicht nur die kalkaggressive Kohlensäure in Betracht, sondern der ganze Unterschied zwischen gesamter, freier und zugehöriger Kohlensäure; denn durch diese ganze Überschußkohlensäure wird die Ausfällung des Calciumcarbonats und damit die Bildung von Schutzschichten verhindert; diese Überschußkohlensäure nennt daher TILLMANS rostschutzverhindernde Kohlensäure (TILLMANS, HIRSCH und SCHILLING, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 49). Demnach ergibt sich folgende Übersicht:

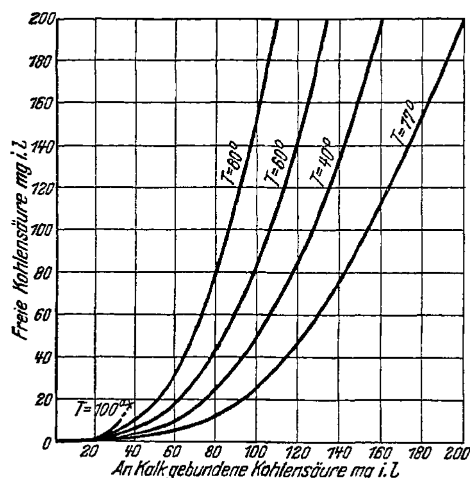
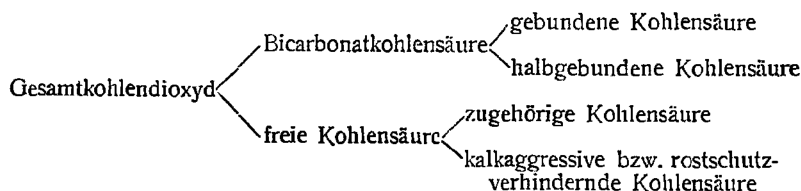


Abb. 79. Kurven zur Ermittlung der kalkaggressiven Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen.



Unter dem Einfluß des Kohlendioxyds und des Wassers auf Silicate verwittern allmählich diese letzteren und geben ihre basischen Bestandteile ab, während Kieselsäure und Tone zurückbleiben. Teils kolloidal, teils als Kaliumsilicat gelöst, kommt Kieselsäure in den meisten natürlichen Grund- und Oberflächenwassern vor. 9—15 *mg* bilden die Regel; jedoch kommen Gehalte von 30—200 *mg* und mehr vor (LIEBKNECHT, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 860 [1931]).

Ähnlich den Silicaten zersetzt die Kohlensäure auch Sulfide, wodurch Schwefelwasserstoff in das Wasser gelangt, ein Bestandteil, der als fast ständiger Begleiter des Grundwassers angesprochen werden muß. Beim Heben des Grundwassers und bei seiner nun folgenden Aufbereitung verschwindet der Schwefelwasserstoff, so daß man ihn gewöhnlich in kleiner Menge nur in frisch gefördertem Grundwasser antreffen kann. Weiteres hierüber s. unter Kesselspeisung, Analyse und Reinigung.

Oben wurde ausgeführt, daß für die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Stoffe auch die Löslichkeitsbeeinflussung der einzelnen Salze untereinander von Wichtigkeit ist. So löst 1 *l* Wasser bei 40° etwa 2,67 *g* Gips ($CaSO_4 + 2 H_2O$), während er bei Gegenwart von Ammoniumsalzen und Kochsalz wesentlich leichter löslich wird. *Konz.* Ammonsulfitlösung löst Gips sehr leicht auf; 1000 Tl. gesättigte Kochsalzlösung lösen 8,2 Tl. Gips. Nach F. FISCHER (Das Wasser **1914**, 67) lösen 1000 Tl. Meerwasser bei:

103°	5 Tl. Gips	118,5°	2,26 Tl. Gips	124°	1,40 Tl. Gips	130°	0,6 Tl. Gips
111°	3,55 „ „	121,2°	1,83 „ „	127°	0,97 „ „	133°	0,23 „ „

Verfasser konnte verschiedentlich die Beobachtung machen, daß gelegentlich der Vorreinigung salzhaltiger, stark gipshaltiger Wässer (in Oberschlesien) mit Ätzkalk und Soda die Alkalinität (s. Analyse) der gereinigten Wässer nach der Reinigung höher war als vorher. Versuchsweise wurden zur Nachprüfung molekulare Mischungen von Calciumbicarbonat und Ätzkalk mit steigenden Mengen Kochsalz versetzt und die Alkalinitäten vor und nach dem Zusatz geprüft. Es konnte stets eine Erhöhung der Löslichkeit des abgeschiedenen kohlensauren Calciums in dem salzhaltigen Wasser von 30—50 *mg* pro 1 *l* beobachtet werden, gleichgültig ob das Begleitsalz Kochsalz oder Natriumsulfat war. Ähnliche Bestimmungen ergaben für Magnesiumcarbonat eine Zunahme der Alkalinität (s. Analyse): in 1%iger Kochsalzlösung von 3,45 cm^3 $n/_{10}$-Säure auf 5,8 cm^3 $n/_{10}$-Säure, in 1%iger Natriumsulfatlösung von 3,45 cm^3 $n/_{10}$-Säure auf 6,5 cm^3 $n/_{10}$-Säure; umgekehrt fiel die Alkalinität von Magnesiumcarbonatlösungen bei Gegenwart von Gips von 3,45 cm^3 auf 1,1 cm^3.

Zu den seltener vorkommenden und nur lokale Bedeutung beanspruchenden Bestandteilen der Wässer gehören die Mineralsäuren, hauptsächlich Schwefelsäure, die in Wässern der Industriegegenden (Oberschlesien) und Braunkohlengegenden, beispielsweise Senftenberg (Lausitz), als ständige Begleiter, auch im Grundwasser, vorkommen. Als typisches Beispiel eines solchen sei auf das von der NIEDERLAUSITZER WASSERWERKSGESELLSCHAFT für den Kreis Kalau geförderte Grundwasser verwiesen, das neben 9 *mg* Eisen, 1,2—2 *mg* Mangan, 31 *mg* Kohlendioxyd und zeitweise 0,8—1,5 *mg* Schwefelsäure pro 1 *l* enthält. Meistens entsteht diese durch Oxydation von Schwefelverbindungen durch hinzutretenden Luftsauerstoff in den oberen Schlick- und Humusschichten. Werden diese Schichten gelegentlich durch starke Regengüsse oder Überschwemmungen ausgelaugt, so wird die Säure ausgewaschen und gelangt alsdann ins Grundwasser. Mineralsaure Wässer zeigen keine temporäre Härte und färben PETTENKOFERsche Rosolsäurelösung gelb (Unterschied von Kohlensäure. Näheres s. Analyse).

Zusammenfassend kann man also sagen: Die meisten Oberflächen- und Grundwässer enthalten mehr oder minder große Mengen freier Kohlensäure; die ersteren sind durch Berührung mit Luft mit den gasförmigen Bestandteilen dieser entsprechend ihrem Partialdruck gesättigt und enthalten in verschiedenen Mengen Bestandteile der durchflossenen Erdschichten gelöst, ohne deswegen selbst als Salzlösung im Sinne des Wortes zu gelten, da unter normalen Verhältnissen der Abdampfrückstand solcher Wässer 500—1000 *mg* pro 1 *l* nicht übersteigt.

Der in einem Wasser gelöst vorhandene Kalk und die Magnesia stellen zusammen die sog. Gesamthärte des Wassers dar. Eisen und Mangan, die meistens nur in geringen Mengen auftauchen, kommen hierbei kaum in Betracht. Die Gesamthärte wird in Härtegraden ausgedrückt, und man versteht unter:

1 deutschen Härtegrad 10 *g* Kalk (CaO) in 1 m^3 Wasser, wobei die Magnesia durch Multiplikation mit dem Faktor $CaO/MgO = 1,4$ ebenfalls in Kalkhärte ausgedrückt worden ist.

1 französischen Härtegrad 10 *g* kohlensaures Calcium ($CaCO_3$) in 1 m^3 Wasser
1 englischen „ 10 „ „ „ „ „ 0,7 „ „

Ein deutscher Härtegrad entspricht somit 1,25 englischen bzw. 1,79 französischen Graden. Durch Multiplikation der französischen Grade mit 0,56 bzw. der englischen mit 0,8 erhält man die entsprechenden deutschen Werte.

Soweit das Wasser keine freie Mineralsäure enthält, befindet sich ein Teil — in der Regel der Hauptteil — der Härtebildner als Bicarbonat gelöst; dieser Anteil

wird als **Carbonathärte** bezeichnet, im Gegensatz zu der Nichtcarbonathärte, die durch die Sulfate, Chloride, seltener auch Nitrate des Calciums und Magnesiums bedingt ist. Da die Carbonathärte beim Kochen des Wassers bis auf die auf S. 316 genannte Löslichkeitsgrenze unter Kohlendioxydabgabe ausgeschieden wird, spricht man auch von der vorübergehenden oder temporären Härte, im Gegensatz zu der bleibenden oder permanenten Härte. Diese Begriffe sind aber nicht genügend scharf begrenzt, da je nach der Zusammensetzung beim Kochen größere Anteile der Carbonathärte in Lösung bleiben, hingegen solche der Nichtcarbonathärte ausfallen können. Diese auf dem Kochversuche beruhenden Bezeichnungen konnten umso leichter verlassen werden, als die Carbonathärte — und damit auch die Nichtcarbonathärte aus der Differenz gegenüber der Gesamthärte — ganz genau durch Bestimmung der Alkalinität des Wassers angegeben werden kann. Man versteht darunter den Verbrauch an $^{n}/_{10}$-Säurelösung für 100 cm^3 Wasser in Gegenwart von Methylorangelösung. Mit 2,8 multipliziert, erhält man die Alkalinität in deutschen Graden; bei Rohwässern ist diese Zahl identisch mit der Carbonathärte. Nur bei natriumbicarbonathaltigen Wässern (s. S. 313) ist die Alkalinität höher als die Carbonathärte; Normalfall ist dies bei chemisch gereinigten Wässern infolge des Gehaltes an Natriumcarbonat bzw. Natriumbicarbonat.

KLUT (Unters. des Wassers an Ort und Stelle, Berlin 1916) macht je nach der in deutschen Graden ausgedrückten Härte folgende Unterschiede:

0–4° d. H. = sehr weich	8–12° d. H. = mittelhart	18–30° d. H. = hart
4–8° „ „ = weich	12–18° „ „ = ziemlich hart	über 30° „ „ = sehr hart

Im *Journ. f. Gasbel.* **1915**, 76 ist die Gesamthärte der Trinkwässer einiger deutscher Städte wie folgt angeführt:

Bautzen	7,1° d. H.	Görlitz	4,6° d. H.	Saarbrücken	3,3° d. H.
Bernburg	31,2° „ „	Gotha	1,0° „ „	Siegen	1,7° „ „
Biebrich	24,0° „ „	Heidelberg	3,8° „ „	Solingen	1,9° „ „
Bochum	3,9° „ „	Helmstedt	28,0° „ „	Wernigerode	24,9° „ „
Kassel	4,7° „ „	Merseburg	45,5° „ „	Wiesbaden	1,5° „ „
Chemnitz	1,4° „ „	Nordhausen	1,7° „ „	Wilhelmshaven	1,1° „ „
Dessau	4,8° „ „	Reichenbach i. Schl.	36,0° „ „	Würzburg	36,1° „ „
Emden	5,0° „ „	Remscheid	2,6° „ „	Zittau	0,7° „ „

Neben den Härtebildnern enthalten die meisten Wässer geringe Mengen sonstiger Stoffe, die, vielfach unter besonderen Bedingungen, dem betreffenden Wasser ein eigenes chemisches Gepräge verleihen, wie aus nachfolgendem Kapitel entnommen werden kann.

Chemisches Verhalten und Aggressivität des Wassers. Zum Teil ist dieses schon in vorherigen Kapiteln behandelt. Darüber hinaus üben aber sehr viele Wässer auf Metalle und Mörtel Wirkungen aus, die für ihre Verwendbarkeit sowohl zu Genuß- als auch zu Wirtschaftszwecken im Einzelbetrieb, als auch bei Zentralwasserversorgungen von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Man versteht nach dem REICHSAUSSCHUSZ FÜR METALLSCHUTZ unter „Korrosion" die Zerstörung eines festen Körpers, die durch unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Angriffe von der Oberfläche ausgeht. Die Korrosion kann auftreten als allgemeine Abzehrung des Werkstoffes oder in der weit gefährlicheren Form der örtlichen, lochförmigen Angriffe, der sog. „pittings"; infolge letzteren Angriffs kann der im übrigen vollkommen gesunde Werkstoff an einzelnen Stellen ganz durchlöchert werden. Bei der Dauerbeanspruchung korrodierten Materials kann es ferner zu Rißbildungen kommen; solche können insbesondere durch Einwirkung gewisser Lösungen hervorgerufen werden. Auf welche nähere Ursachen auch immer die Korrosion zurückgeführt werden mag, so ist doch die erste Vorraussetzung nach DUNSTAN (*Proceed. Chem. Soc.* **1903**, 150), daß eine wässerige Schicht auf den Werkstoff einwirkt, auch wenn es nur ein ganz dünnes Wasserhäutchen wäre; denn solange sich Wasser nicht tropfbar niedergeschlagen hat, rostet Eisen auch in Gegenwart von Sauerstoff nicht. Der Rostvorgang wird somit zunächst durch eine Ein-

wirkung des Wassers eingeleitet, und erst weiterhin treten andere Faktoren hinzu, die den Angriff mehr oder minder fördern.

Taucht ein Metall in eine Lösung, dann weist es dieser gegenüber eine Potentialdifferenz auf, die nach NERNST für 18^0 nach der Formel $\frac{0{,}0557}{n} \log \frac{P}{p}$ berechnet werden kann, worin P den Lösungsdruck des Metalls und p den osmotischen Druck, n die Wertigkeit der Metallionen bedeutet. Die Potentialdifferenz ist also bei gegebener Temperatur dem Lösungsdruck direkt, dem osmotischen Druck oder der Konzentration der bereits in Lösung befindlichen Metallionen umgekehrt proportional. Wird zwecks Vergleichs der Lösungstension der verschiedenen Metalle eine $^n/_1$-Konzentration der Metallionen angenommen, dann erhält man die sog. Normalpotentiale; diese sind in der folgenden Zahlentafel für die wichtigsten Elemente zusammengestellt und geben einen Überblick über den unter den gegebenen Bedingungen mehr oder minder edlen bzw. unedlen Charakter des Metalls.

Li	−3,02 *V*	*Zn*	−0,76 *V*	*Ni*	−0,22 *V*	*Hg*	+0,86 *V*
K	−2,92 „	*Cr*	−0,60 „	*Pb*	−0,12 „	*Au*	+1,50 „
Na	−2,71 „	*Fe*	−0,43 „	*Sn*	−0,10 „	*J*	+0,52 „
Mg	−1,55 „	*Cd*	−0,40 „	H_2	+0,00 „	*Br*	+0,99 „
Al	−1,27 „	*Te*	−0,33 „	*Cu*	+0,34 „	*O*	+1,23 „
Mn	−1,00 „	*Co*	−0,29 „	*Ag*	+0,8 „	*Cl*	+1,35 „

Beim In-Lösung-Gehen eines Metalls werden entsprechende Wasserstoffionenmengen entladen, welch letztere aus dem Wasser nach der Dissoziationsgleichung $H_2O = H^{\cdot} + OH'$ entstehen. Für Eisen würde somit die Gleichung $Fe + 2H^{\cdot} + 2OH' = Fe^{\cdot\cdot} + 2H + 2OH'$ gelten, aus der auch die unbedingt notwendige Anwesenheit von Wasser bei der Korrosion hervorgeht. Da auch der Wasserstoff das Bestreben hat, Ionen zu bilden, erfolgt die Lösung des Eisens nur bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes; letzteres wird noch dadurch beeinflußt, daß bei sauerstofffreien Lösungen zur Entwicklung des Wasserstoffs in Form von Gasblasen die Überwindung der sog. Überspannung notwendig ist, die bei verschiedenen Metallen erhebliche Beträge erreichen kann, auch von der Beschaffenheit des Elements abhängig ist. Da laut obiger Zahlentafel das Normalpotential des Wasserstoffs gleich Null ist, jenes von Eisen $-0{,}43$ *V*, die Überspannung des Wasserstoffs am Eisen 0,18 *V*, so lautet die Gleichgewichtsbedingung $-0{,}43 + \frac{0{,}0577}{2} \log Fe^{\cdot\cdot} = -0{,}18 + \frac{0{,}0577}{2} \log H^{\cdot 2}$, hieraus $\log \frac{Fe^{\cdot\cdot}}{H^{\cdot 2}} = 8{,}67$ und $\frac{Fe^{\cdot\cdot}}{H^{\cdot 2}} = 4{,}6 \cdot 10^8$, schließlich $Fe^{\cdot\cdot} = 4{,}6 \cdot 10^8 \cdot H^{\cdot 2}$.

Aus dieser Beziehung ist zu erkennen, daß die Triebkraft des Lösungsvorganges von Eisen ganz außerordentlich groß, und zwar dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist; ist letztere daher groß, wie in den wässerigen Lösungen der Mineralsäuren, dann gehen bedeutende Eisenmengen in Lösung unter reichlicher Wasserstoffentwicklung. Im allgemeinen treten solche Fälle höheren Gehalts an freien Mineralsäuren in der Natur nicht auf; doch enthalten, wie bereits erwähnt, Grubenwässer vielfach nennenswerte Mengen freier Schwefelsäure, durch die das Rohrmaterial außerordentlich rasch zerstört werden kann. Der Angriff starker Säuren auf Eisen kann durch gewisse Zusätze (s. unter Sparbeizen, Bd. **IV**, 304) sehr weit zurückgedrängt werden. Aber auch bei der Einwirkung der schwachen Kohlensäure gehen entsprechend der genannten Beziehung bei sauerstofffreien Wässern nennenswerte Eisenmengen in Lösung, die die Wässer unbrauchbar machen können (KLUT, *Hyg. R.* **1916**, 797; TILLMANNS, KLARMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1923**, 94).

Im reinen Wasser ist bei Beginn der Einwirkung des Eisens (s. o.) bei 22^0 nur eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-7} vorhanden. Mit jedem in Lösung gehenden Ferroion verschwinden nach der oben gegebenen Reaktionsgleichung nicht nur 2 Wasserstoffionen, sondern es entstehen 2 weitere Hydroxylionen, so daß infolge der gesetzmäßigen Beziehung $H^{\cdot} \cdot OH' =$ konst. die Wasserstoffionenkonzentration bei Fortgang der Einwirkung sehr gering wird. Daher ist bei reinem Wasser die bis zum Eintreten des Gleichwichtes in Lösung gehende Eisenmenge bei Sauerstoffabwesenheit so gering, daß sie analytisch kaum nachweisbar ist. In reinem, sauerstofffreiem Wasser rostet daher Eisen nicht, auch nicht bei höheren Temperaturen.

Infolge der oben, bei sauerstofffreien Wässern geschilderten Beziehung zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Angriff ist es sehr wichtig, daß die Dissoziation der Kohlensäure, als einer schwachen Säure, infolge der Anwesenheit ihrer Salze — der im Wasser enthaltenen Bicarbonate — sehr weitgehend zurückgedrängt wird. Daher erreicht beispielsweise die Wasserstoffionenkonzentration bei einem Wasser

von 11,2° Carbonathärte trotz Anwesenheit von 17,6 *mg/l* freier CO_2 nur den Betrag von $3 \cdot 10^{-8}$, entsprechend einem Wasserstoffexponenten $p_{H22} = 7,5$, d. h. das Wasser ist noch immer schwach alkalisch; hingegen verursachen bereits wenige *mg/l* freies CO_2 bei Wässern mit geringer oder keiner Carbonathärte saure Reaktion. So ist nach MICHAELIS (Praktikum der physikal. Chemie, S. 26) der Wasserstoffexponent p_{H22} des gewöhnlichen, nicht von CO_2 befreiten destillierten Wassers vielfach gleich 6, sogar bis 5. Lösungen, die schwache Säuren und ihre Salze enthalten, bezeichnet man als Puffergemische (Bd. **VIII**, 542); in solchen wird die Wasserstoffionenkonzentration bei mäßigen Änderungen des Säuregehaltes nur wenig beeinflußt. Hiernach wären die carbonatreichen Wässer als verhältnismäßig gut gepufferte Lösungen im Vergleich zu den schlecht oder gar nicht gepufferten carbonatarmen bzw. freien Wässern zu bezeichnen. In den verhältnismäßig gut gepufferten carbonatreichen Wässern vermag eine ziemliche Kohlensäuremenge, wie im obigen Beispiel, die Wasserstoffionenkonzentration nur unwesentlich zu beeinflussen, so daß der Angriff von Marmor nur sehr gering sein kann; hingegen wirkt CO_2 in den nicht gepufferten weichen Wässern, Destillaten und Kondensaten in voller Stärke.

Bei sauerstofffreien Wässern und geringer Wasserstoffionenkonzentration ist somit die Einwirkung auf Eisen außerordentlich klein; diese Verhältnisse ändern sich ganz wesentlich, wenn Sauerstoff hinzutritt. Zunächst oxydiert der Sauerstoff den Wasserstoff, der nach der gegebenen Gleichung bei der Einwirkung von Eisen auf Wasser entsteht. Es kommt somit eine gasförmige Entwicklung des Wasserstoffs nicht mehr in Frage, daher auch keine Überspannung des Wasserstoffs am Eisen; hierdurch verschiebt sich das Gleichgewicht ganz außerordentlich nach der Seite der Eisenlösung. Der Sauerstoff führt ferner das Ferroion in Ferriion über, so daß neue Eisenmengen in Lösung gehen müssen. Da mit der Eisenauflösung eine immer weitergehende Anreicherung der Hydroxylionen stattfindet, ist bald das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_3$ erreicht, das als erstes sichtbares Korrosionsprodukt ausfällt und damit zur weiteren Eisenauflösung Veranlassung gibt. Der ausfallende Rost ist kolloidaler Natur (vgl. Rosten, Bd. **VIII**, 854) und absorbiert auch mehr oder minder $Fe(OH)_2$; seine allgemeine Zusammensetzung kann daher durch die Formel $x\,Fe(OH)_3 \cdot y\,Fe(OH)_2 \cdot z\,H_2O$ wiedergegeben werden. Das ausgefällte Korrosionsprodukt trägt aber auch in anderer Hinsicht zur weiteren Korrosion bei, sei es dadurch, daß es die Bildung einer Potentialdifferenz zwischen Metall und Korrosionsprodukt veranlaßt, oder daß es eine Verdeckung einzelner Stellen des Werkstoffes verursacht, an die dann der in die Flüssigkeit diffundierende Luftsauerstoff nicht oder in geringerem Maße gelangen kann. Diese verschieden belüfteten Stellen bzw. die hierdurch verursachten Sauerstoffkonzentrationsketten sind nun nach EVANS (Journ. Inst. Met. **1923**, 261) ein sehr wichtiger Korrosionsfaktor.

Bei obigen Ausführungen wurde der Werkstoff zunächst als homogen angenommen; es ist nun für den Korrosionsvorgang außerordentlich wichtig, daß die Werkstoffe keineswegs homogen sind. Sie enthalten nicht nur Stellen verschiedener Bearbeitung, Spannung und Beanspruchung, sondern auch andere Metalle, verschiedene Verunreinigungen; bei Berührung mit Wasser entstehen zwischen diesen verschiedenen Stellen Potentialdifferenzen, infolge deren sich eine Menge kleiner galvanischer Elemente, sog. Lokalelemente, bildet, zwischen denen ein elektrischer Strom fließt. An der Anode dieser Lokalelemente würde also Eisen in Lösung gehen, an der Kathode Wasserstoff abgeschieden werden. In reinem Wasser kommt es bei Luftabschluß nur zu einem kurzen Stromstoß, da die Kathode infolge der Wasserstoffbeladung in ganz kurzer Zeit polarisiert ist. Dementsprechend ist die in Lösung gehende Eisenmenge, worauf bereits hingewiesen wurde, ganz minimal, analytisch kaum nachweisbar. Diffundiert aber Sauerstoff durch die Flüssigkeit zur Kathode dann wird die Polarisation durch Oxydation des Wasserstoffs aufgehoben und der

weitere Stromdurchgang und damit die Korrosion ermöglicht. Die Korrosion ist also von dem Zutritt des Sauerstoffs zum kathodischen Anteil des Werkstoffs abhängig. Daher sind Größe und Beschaffenheit des kathodischen Anteils sehr wichtig für den Verlauf der Korrosion; eine Verkleinerung oder gar vollständige Zudeckung dieses Anteils muß eine entsprechende Verringerung oder gar das Aufhören des Angriffs zur Folge haben.

Diese Erkenntnisse finden Anwendung bei dem Verfahren nach TÖDT zur Korrosionskurzprüfung (*Ztschr. Elektrochem.* **1928**, 586 f.). Da zu einer edlen Kathode gleich viel Sauerstoff diffundiert, wie zu einer gleich großen des zu prüfenden Werkstoffes, so gibt der beim Eintauchen von Platin (Kathode) und Werkstoff (Anode) in eine Flüssigkeit entstehende elektrische Strom ein Maß für die Korrosionsneigung des Werkstoffes in der betreffenden Flüssigkeit.

Zu den oben genannten Lokalelementen, die auf den Werkstoff selbst zurückzuführen sind, kommt also nach EVANS als weiterer, die Korrosion sehr verstärkender Faktor die verschiedene Belüftung durch Sauerstoff hinzu. Da der Sauerstoff am kathodischen Anteil des Werkstoffes zur Geltung kommt, erklärt sich die zunächst paradox klingende Tatsache, daß nicht die belüftete Stelle (Kathode), sondern die unbelüftete, anodische Stelle angegriffen wird. Mithin wird bei Verhinderung der Belüftung durch Bedeckung mit dem Korrosionsprodukt die darunter befindliche Stelle des Werkstoffs zur Anode; dies gibt eine ausreichende Erklärung dafür, warum gerade unterhalb des Korrosionsproduktes der Angriff immer weiter fortschreitet, bis zur völligen Durchlöcherung des Materials an dieser Stelle.

Es ist einleuchtend, daß alle Bedingungen, die den Einfluß des Sauerstoffs verstärken, wie Erhöhung des Partialdrucks, rascher Ersatz des verbrauchten Sauerstoffs, raschere Einstellung der geschilderten Gleichgewichte etwa durch Erhöhung der Temperatur, die Korrosion beschleunigen. Da die Löslichkeit des Sauerstoffs mit steigender Temperatur abnimmt, erreicht die Korrosion allerdings bei etwa 60^0 ihren Höchstwert bei Eisen. Die grundlegenden Arbeiten von HEYN und BAUER (*Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **1908**, 1; **1910**, 62) bestätigen durchaus obige Schlußfolgerungen. Diese Forscher haben auch den Einfluß einer großen Reihe von Salzen auf die Korrosion bei Normaltemperatur bei Zutritt von Luft untersucht und 2 Klassen unterschieden:

1. Die Korrosion wird durch steigenden Zusatz von Salzen verstärkt, erreicht bei einer bestimmten Konzentration, der kritischen, ihren Höchstwert, nimmt dann bei weiterer Salzanreicherung ab, wird aber selbst in gesättigter Lösung nicht null. Hierher gehören die Chloride und Sulfate des *K, Na, Mg, Ca*.

2. Die Korrosion erreicht ebenfalls bei einer kritischen Konzentration ihren Höchstwert, um dann bei einer etwas höheren Konzentration plötzlich ganz aufzuhören; man bezeichnet letztere als Schwellenkonzentration. Es gehören hierher die meisten alkalischen Substanzen, wie Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $NaOH$, Na_2HPO_4, $CH_3 \cdot CO_2Na$, $NaCN$, die entsprechenden Kaliumsalze, ferner $KMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3. So ist die kritische Konzentration bzw. der Schwellenwert für Na_2CO_3 bei Raumtemperatur bei 1 *g/l* und 10 *g/l*, für $NaOH$ bei 0,1 *g/l* und 1 *g/l*. In stärker alkalischen Lösungen, bei einem hohen Wasserstoffexponenten somit, hört der Angriff bei Raumtemperatur auch bei Luftzutritt auf. Für den in der Nähe des Neutralpunktes liegenden Reaktionsbereich entsprechend den Wasserstoffexponenten $p_{H_{22}} = 5-11$ konnte hingegen bei Luftzutritt ein Einfluß der Höhe der Wasserstoffionenkonzentration auf die Korrosion nicht festgestellt werden (TILLMANNS, HIRSCH und WEINTRAUD, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 845).

Die Schutzwirkung von Salzen mit Schwellenwert kann durch Zusatz von Salzen ohne Schwellenwert aufgehoben werden; so wird beispielsweise die Schutzwirkung von Soda, Kaliumchromat und Chromsäure durch Kochsalz aufgehoben; hingegen nicht durch Natriumsulfat.

Ein für die gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure typischer Fall ist die vielfach beobachtete Korrosion des Rohrleitungsnetzes. So häuften sich in Frankfurt a. M. seit Inbetriebnahme der Grundwasserwerke im Stadtwald die Klagen über ungenießbares Wasser und über Beschädigung der Wäsche durch Rost; es wurden nicht nur die Eisenrohre angegriffen, sondern auch andere Werkstoffe, wie Messing, Kupfer und Blei; Wassermesser waren oft völlig abgenagt. Aus der folgenden Zusammensetzung ist zu entnehmen, daß es sich um ein Wasser mit sehr geringer Carbonathärte und erheblichen Mengen freier Kohlensäure handelt; der Wasserstoffexponent weist daher auf eine bereits merklich saure Reaktion hin.

Bestandteile	Vor Behandlung Grad	Nach Behandlung Grad
Carbonathärte, deutsche Grade	1,5	5,0
Gesamthärte	1,75	5,25
Freie CO_2 *mg/l*	30	3
Gel. O_2 *mg/l*	4,5	4,5
pH_{22}	5,8	7,0

Da die geringe Carbonathärte zum In-Lösung-Bleiben keiner zugehörigen Kohlensäure bedarf, so ist die ganze vorhandene CO_2 aggressiv und rostschutzverhindernd; Kohlensäure und Sauerstoff können daher ungehindert auf Eisen einwirken.

Es wurde bereits bei Erläuterung des Begriffes „rostschutzverhindernde Kohlensäure" darauf hingewiesen, daß diese die Ausbildung von Rostschutzschichten aus dem Wasser unmöglich macht. Die Ausscheidung von $CaCO_3$ aus dem Wasser kann nach den bereits gegebenen Ausführungen nur dann eintreten, wenn das Wasser nicht nur keine kalkaggressive und rostschutzverhindernde CO_2 enthält, sondern auch die für das In-Lösung-Halten der Carbonathärte unbedingt erforderliche zugehörige Kohlensäuremenge um einen kleinen Betrag unterschritten, das $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewicht mithin gestört wird. Diese Gleichgewichtsstörung tritt nicht ein bei der Einwirkung eines sauerstofffreien, nur die zugehörige CO_2 enthaltenden Wassers. Bei Luftzutritt hingegen kommt es nicht nur zur Ausfällung von Rost, sondern infolge der beim Rostvorgang sich vollziehenden Neuentstehung von OH' tritt auch eine Beeinflussung des genannten Gleichgewichtes ein: nach Gleichung $CO_2 + OH' = HCO_3'$ wird die Menge zugehöriger CO_2 verringert, jene an Bicarbonationen und damit die Carbonathärte vermehrt. Die Lösung wird deshalb an $CaCO_3$ übersättigt, welches sich daher nach und nach bis zur neuen Einstellung des $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewichtes ausscheiden muß. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist somit zur Ausbildung der Rostschutzschichten unbedingt erforderlich. Diese Schichten bestehen somit aus einem Gemisch von $CaCO_3$ und Rost, wie auch an ihrer Farbe zu erkennen ist; haben sie sich in einer gewissen Stärke ausgebildet, so daß ein dichter Abschluß des Eisens gegen das Wasser erzielt ist, dann ist der Vorgang beendigt, da keine weitere Veranlassung, weder für den Angriff des Eisens noch zur Ausscheidung von $CaCO_3$ besteht; die Rostschutzschicht selbst vermag aber nicht angegriffen zu werden, da das Wasser keine aggressive Kohlensäure enthält.

Abweichend von obigen Ausführungen erklären TILLMANS, HIRSCH und SCHILLING (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 78) die Störung des $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewichtes durch Adsorption von CO_2 in dem durch Rosten entstandenen $Fe(OH)_3$. SCHIKORR (*Ztschr. angew. Chem.* **1931**, 40) erklärt die Gleichgewichtsstörung durch elektrochemische Vorgänge infolge der durch verschiedene Belüftung des Eisens auftretenden Sauerstoffkonzentrationsketten.

Bei höherer Temperatur verschiebt sich das $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewicht, u. zw. werden die zum In-Lösung-Halten der Carbonathärte notwendigen Mengen zugehöriger CO_2 mit steigender Temperatur immer höher. Der Abb. 79, S. 316, sind die nach TILLMANS, HIRSCH und HECKMANN (Der Einfluß von höheren Temperaturen und Salzzusätzen auf das $CaCO_3$-CO-Gleichgewicht im Wasser und die Kalk-Rost-Schutzschicht. *Gas- und Wasserfach* **1931**, 1) bei höheren Temperaturen jeweilig zugehörigen Kohlensäuremengen zu entnehmen. Demnach würde ein bei gewöhnlicher Temperatur aggressives Wasser von 80 *mg/l* gebundener und 40 *mg/l* freier Kohlensäure bei 60° nicht angreifen, vielmehr die Kalk-Rostschutzschicht bilden. Hätte hingegen ein solches Wasser neben der genannten Menge gebundener CO_2 nur 20 *mg/l* freier CO_2, dann wäre bei 60° die erforderliche Menge zugehöriger CO_2 nicht vorhanden, so daß als Folge starke Inkrustationen der Rohrleitungen auftreten würden. Es ist also notwendig, das Wasser auf das der jeweiligen Temperatur entsprechende $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewicht einzustellen, so daß die Bildung der Rostschutzschicht ermöglicht, die Inkrustierung der Rohrleitung aber vermieden wird.

Die selbsttätige Ausbildung der Rostschutzschichten wird nach obigem durch Beseitigung der rostschutzverhindernden Kohlensäure, d. i. durch Entsäuerung des Wassers, ermöglicht. Hierfür gibt es dreierlei Wege (SCHEELHAASE, *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 823; TILLMANS, Vom Wasser **1930**, 13; VIESOHN, ebenda **1930**, 44).

1. Rieselung an der Luft. Hierdurch läßt sich die freie CO_2 nur bis auf etwa 5—7 *mg/l* entfernen. Dieser Betrag ist bei Wässern mit sehr geringer Carbonathärte noch zu hoch, um die Aggressivität des Wassers völlig zu beheben. Wohl aber könnte dieses Verfahren bei carbonatreicheren Wässern in Frage kommen; nur darf dann die freie CO_2 nur bis zum Betrage der zugehörigen CO_2 entfernt werden, anderenfalls infolge der stärkeren Störung des $CaCO_3$-CO_2-Gleichgewichtes Inkrustierung der Rohre eintreten würde.

2. Filtration über Marmor. Nach der Gleichung $CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$ wird die Carbonathärte des Wassers für je 10 *mg/l* entfernter freier CO_2 um 1,27 deutsche Grade vermehrt. Der Vorteil dieses, zum erstenmal von SCHEELHAASE bei der Frankfurter Entsäuerungsanlage angewandten Verfahrens liegt in der unbedingten Zuverlässigkeit und der Anpassung auch an gewisse Schwankungen in der Wasserzusammensetzung. Bei einer Geschwindigkeit von 40 $m/24^h$ wird das Rohwasser oben angegebener Zusammensetzung (S. 322) in der Frankfurter Anlage durch eine Marmorschicht von 80 *cm* Höhe von der freien CO_2 bis auf 2—3 *mg/l* befreit, die Carbonathärte auf 5°, der Wasserstoffexponent auf $p_{H_{22}} = 7$ erhöht.

Wässer mit höherer Carbonathärte werden einer Marmorfilterung nicht unterworfen, da nicht nur die Erhöhung der an sich bereits hohen Carbonathärte unvorteilhaft ist, sondern weil eine Entfernung der aggressiven CO_2 nur durch äußerst lange Einwirkung zu erzielen ist.

3. Zusatz von Kalkwasser. Durch gesättigtes Kalkwasser kann die rostschutzverhindernde Kohlensäure in einfacher Weise entfernt werden. Nach der Gleichung $CaO + 2\,CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$ wird die Carbonathärte für je 10 *mg/l* freie CO_2 um 0,64 deutsche Grade erhöht, also nur halb so stark wie bei der Marmorfiltration, was unter Umständen ein Vorteil sein kann. Bei Wässern sehr geringer Carbonathärte (wie in Remscheid und Wiesbaden) kann der Zusatz an Kalkwasser so weit erhöht werden, daß die Wässer eine alkalische Reaktion, bis zu einem $p_{H_{22}}$ von etwa 9 erhalten; auf diese Weise kann trotz geringer Carbonathärte die Ausscheidung der Schutzschicht erzwungen werden. Der Zusatz kann auch bei gewöhnlichen Kalksättigern so geregelt werden, daß das Wasser die benötigte Kalkmenge unter allen Umständen erhält; eine besondere Apparatur zur Erzielung eines gleichmäßigen Kalkwasserzusatzes wurde von BÜCHER (*Gas- und Wasserfach* **1927**, 141) durchgebildet. S. auch STEFFENS, Erfahrungen bei Entsäuerungsanlagen mit Kalkhydrat, Vom Wasser, Bd. **5**, 1931, S. 11.

Selbstverständlich können je nach dem Gehalt an freier CO_2 und der Carbonathärte auch die genannten Verfahren miteinander kombiniert werden.

Obige Ausführungen lassen klar erkennen, warum destilliertes Wasser, Kondensate und die für Kesselspeisung dienenden chemisch gereinigten Wässer unter Umständen so gefährliche Korrosionen in den Rohrleitungen hervorrufen; die Bildung einer natürlichen Schutzschicht aus diesen Wässern ist eben infolge der geringen bzw. fehlenden Carbonathärte unmöglich. Die Folge ist ungehinderter Angriff des Werkstoffes durch Sauerstoff und etwa vorhandene CO_2.

Einen solchen Fall, der zu verheerenden Korrosionserscheinungen in den schmiedeeisernen Speiseleitungen, den Vorwärmern und Kesseln des rheinisch-westfälischen Elektrizitätswerkes führte, beschreibt A. STOBER in den Mitteilungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke **1915**, 355. Das Speisewasser bestand aus Kondensat von den Turbinen, den Kondenstöpfen und etwa 8—10% nach dem Kalk-Soda-Verfahren gereinigtem Zusatzwasser. Der Sauerstoffgehalt des Kondensats betrug an der Pumpe fast Null, der des gereinigten Zusatzwassers 1,5—1,8 cm^3/l, während das 50—55° warme Speisewasser 3—3,5 cm^3/l aufwies. Um den Luftzutritt zum Wasser im Speisewasserbehälter zu erschweren, wurde eine 30 *cm* hohe Korkschicht aufgeschüttet, wodurch der Sauerstoffgehalt des Speisewassers auf 0,6—0,7 cm^3/l herabgesetzt wurde; der Korrosionsfortschritt ließ sich trotz dieser

Maßnahmen nicht hemmen. Erst durch völlige Beseitigung des Sauerstoffs in einem sog. WALTERschen Eisenspanfilter wurde dem Wasser jegliche Rostlust genommen.

In den Fällen, in denen eine Rostschutzschicht sich nicht bilden kann, aggressive CO_2 fehlt, kann durch weitgehende Sauerstoffentfernung die Korrosion gänzlich vermieden werden. Dies gilt auch von Kondensaten und Destillaten, was allerdings bis vor kurzer Zeit bestritten wurde (SPLITTGERBER, Speisewasserpflege. S. 34). Das reine Wasser wurde nämlich bei höheren Temperaturen als Säure bezeichnet, da der Wasserstoffexponent beispielsweise bei 200° zu 5,7 gefunden wird, was nach der bis dahin allgemeinüblichen Ansicht saure Reaktion bedeutete (s. oben Über die Beziehung zwischen Wasserstoffexponent und Temperatur). Infolgedessen wurde eine Neutralisation, ein Zusatz von Alkali zum Wasser, für erforderlich gehalten. Wohl haben die andernorts mitgeteilten Versuche von HEYN und BAUER erwiesen, daß die Korrosion des Eisens bei Luftzutritt und Raumtemperatur durch Zusatz einer dem Schwellenwert entsprechenden Alkalimenge verhindert wird, und es wäre nicht unmöglich, daß ähnliche Bedingungen auch bei reinem Wasser bei Kesseltemperaturen vorliegen könnten. CRIBB und ARNAUD (*Analyst* **1905**, 225) fanden bei Korrosionsversuchen bei 100° für Natriumhydroxydlösungen einen Schwellenwert bei 0,4 g $NaOH/l$, für Natriumcarbonatlösungen die kritische Konzentration bei 1,59 g/l, den Schwellenwert bei 2,1 g/l. Die Einhaltung dieser Alkalimengen im Kesselwasser als Korrosionsschutz, also von 0,4 g/l $NaOH$ bzw. 1,85 g/l Na_2CO_3 (als Mittel obiger Zahlen 1,59 und 2,1) empfahl K. SCHMID (Reinigung und Untersuchung des Kesselspeisewassers 1918, 17). Die Praxis hat in der Tat in sehr zahlreichen Fällen erwiesen, daß bei der Speisung lufthaltiger Wässer durch Einhaltung der genannten Alkalimengen Korrosion der Kessel vermieden wird; daher empfehlen die Revisionsvereine, die oben genannten Gehalte an $NaOH$ und Na_2CO_3, auch Natronzahl genannt, im Kesselwasser bei Speisung lufthaltiger Wässer nicht zu unterschreiten. Über die Berechnung der Natronzahl s. Reinigung.

Bei reiner Speisung mit Kondensaten und Destillaten, wie sie immer häufiger bei großen Kraftwerken anzutreffen ist, mußte das Kesselwasser also einen besonderen Alkalizusatz in Mindesthöhe der Natronzahl erhalten, damit die Korrosion infolge der angeblichen Sauerkeit des reinen Wassers vermieden wird. Dieser Zusatz von Ätznatron führt unter Umständen zu allerlei Unannehmlichkeiten. Zwar haben Natriumhydroxydlösungen an und für sich kein Schäumungsvermögen; sie wirken aber der Körnchenvergrößerung der ausfallenden Härtebildung im Kesselwasser entgegen, halten diese in feinster Verteilung, so daß deren Aufenthaltszeit in dem für das Schäumen wichtigen Grenzgebiet vergrößert wird; ferner wirken $NaOH$-Lösungen stabilisierend auf die Schaumbläschen, indem sie diese verkleinern (NIEHAUS, Vom Wasser 1930, 140). Es ist infolgedessen nicht immer möglich, die Natronzahl in der vorgeschriebenen Höhe zu halten, wobei allerdings die Kesselbauart auch eine wichtige Rolle spielt.

Die Anwesenheit von Alkali im Kesselwasser kann aber unter Umständen auch zu Rißbildungen an den Nieten und Überlappungen der Kessel führen. Hierüber berichtete zuerst S. W PARR (Embrittlement Action of Sodium Hydroxyd on soft Steel, Univ. of Illinois, Bull. Nr. 94, **1917**) der diese Rißbildungen an Kesseln beobachtete, die mit natürlichen, natriumbicarbonathaltigen Wässern gespeist worden waren. Diese als kaustische Sprödigkeit (caustic embrittelment) bezeichnete Erscheinung tritt allerdings nur bei einer Konzentration von über 150 g/l $NaOH$ bei Beanspruchung des Materials über die Streckgrenze auf. So hohe Alkaligehalte kommen im Kesselwasser nicht vor, wohl aber können sie in den feinen Spalten der Nieten und Überlappungen entstehen. BERL, STAUDINGER und PLAGGE (Mitt. über Forschungsarbeiten **1927**, H. 295) konnten die Anreicherung von Salzen aus verdünnten Lösungen in Capillaren experimentell nachweisen. PARR zeigte, daß die Gefahr der Rißbildung durch Zusatz von Natriumsulfat behoben werden kann; letzteres bzw. das Sulfation, war in den natürlichen natriumbicarbonathaltigen Wässern, bei deren Verwendung man zuerst die kaustische Sprödigkeit feststellte, nicht vorhanden. Die Höhe des Natriumsulfatzusatzes richtet sich nach der in Soda ausgedrückten Gesamtalkalität. So soll nach PARR das Verhältnis $Na_2CO_3 : Na_2SO_4$ beispielsweise sein: bei 10 *atü* 1 : 1, bei 25 *atü* 1 : 3, bei 40 *atü* 1 : 4, bei 70 *atü* 1 : 5. BERL und VAN TAACK bestätigten durch eingehende Versuche die Schutzwirkung durch Natriumsulfat (Forschungsarbeiten **1930**, 330); das Natriumsulfat soll die Bildung einer Deckschicht aus einem Gemisch von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd begünstigen, die das Eisen vor weiterem

Angriff durch Ätznatron schützt. Nach STRAUB (Embrittlement of Boiler Plate, Bulletin 177, University of Illinois) schützt Natriumsulfat nur dann gegen kaustische Sprödigkeit, wenn es aus der Natriumhydroxydlösung in fester Form zur Ausscheidung gelangt; hiernach würde also ein Salzbelag von Natriumsulfat die Schutzwirkung ausüben.

Der Zusatz von Lauge oder Soda, welch letztere bei hohen Kesseldrücken zum großen Teile in *NaOH* übergeht, hatte bei der reinen Kondensatspeisung somit einen weiteren von Natriumsulfat zur Folge, sollte die Gefahr der Rißbildung vermieden werden; damit war ein wesentlicher Vorteil der Destillatspeisung, nämlich die Salzarmut des Kesselwassers, aufgehoben. Gleichzeitig tauchte aber eine weitere Schwierigkeit auf. Der Abdampfrückstand eines guten Kondensats und Destillats beträgt etwa 8—10 *mg/l*; infolge der Verdampfung reichern sich Salze und Härtebildner im Kesselwasser an, so daß es bei Hochleistungskesseln zur Steinbildung kommen kann, die umso leichter sich vollzieht, als durch den Natriumsulfatzusatz eine wesentliche Vermehrung der Sulfationen eingetreten ist und damit die $CaSO_4$-Ausscheidung bereits bei verhältnismäßig geringen Calciummengen. Die Bekämpfung der $CaSO_4$-Ausscheidung durch Sodazusatz, d. h. durch Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der ungefährlicheren $CaCO_3$-Ausscheidung nach HALL (A Physico-Chemical Study of Scale Formation and Boiler-Water Conditioning, 1927), ist in diesem Falle nicht möglich, da das Natriumcarbonat schnell in *NaOH* zersetzt wird und zudem auch das Soda-Natriumsulfat-Verhältnis ungünstig beeinflußt wird. Nach PARR und STRAUB kann nun Natriumsulfat durch einen ganz kleinen Zusatz von Trinatriumphosphat ersetzt werden, u. zw. genügen beispielsweise bei 35 *Atü* und einer Natronzahl von 400—2000 *mg/l* schon 4—20 *mg/l* Na_3PO_4; letztere Menge ist durch Zufuhr von Phosphationen aufrechtzuerhalten, da ein gewisser Verbrauch durch die Härtebildner stattfindet. Es geschieht dies meist durch unmittelbare Zuleitung der Phosphatlösung zum Kessel, da anderenfalls — im Gemisch mit dem gereinigten Wasser — ein Phosphatstein in den Leitungen und Vorwärmern entsteht. Meist wird wohl das Trinatriumphosphat angewandt; da durch dieses die Alkalität — und damit die Neigung zum Schäumen — des Kesselwassers erhöht wird, bedient man sich mit Vorteil auch des sekundären und primären Phosphats.

Die Ansicht über die unbedingte Notwendigkeit, auch bei reiner Speisung weitgehend entgaster Kondensate und Destillate Zusätze von *NaOH* — entsprechend der Natronzahl — und als weitere Folgerung auch jene an Natriumsulfat bzw. Natriumphosphat machen zu müssen, hat in den letzten Jahren eine Berichtigung erhalten. Nicht nur wurden mit reinem Kondensat gespeiste Kessel frei von Korrosionen befunden, sondern auch die Prüfung der Korrosion von Eisen in destilliertem Wasser bei 100 *Atü* durch BERL führte nunmehr zu der Erkenntnis, daß destilliertes Wasser unschädlich sei (Forschungsberichte, Heft 330). Ausgangspunkt der früheren Ansichten war, daß Wasser eine mit steigender Temperatur immer stärker werdende Säure sei, die daher zur Korrosionsverhütung eines Alkalizusatzes bedarf. Dies ist unrichtig, denn reines Wasser ist auch bei höherer Temperatur vollkommen neutral, enthält gleich viel Wasserstoffionen und Hydroxylionen. Bei einem reinen, weitgehend entgasten Kondensat ist mithin zur Korrosionsverhütung ein Zusatz von Alkali unnötig; gleichwohl geschieht dieser Zusatz häufig, weil hierin eine Sicherheit gegen die durch plötzliche Undichtigkeit der Kondensatoren entstehende Anreicherung an Härte im Kesselwasser erblickt wird. Bei Speisung chemisch gereinigter, nichtentgaster Zusatzwässer empfiehlt sich hingegen die Einhaltung der Natronzahl und des Na_2CO_3-Na_2SO_4-Verhältnisses bzw. der Phosphatzusatz; in diesem Falle ist nun zwar der Kessel gegen Korrosionen und Rißbildung geschützt, aber in den Vorwärmern und Rohrleitungen können gleichwohl starke Korrosionen auftreten, da das Speisewasser eine zu geringe Alkalität aufweist. Abhilfe kann nur durch Entgasung des Wassers geschaffen werden.

Von den im Wasser befindlichen Salzen verstärken die Magnesiumsalze, insbesondere aber das Magnesiumchlorid, die Korrosion bei hohen Temperaturen

(BAUER, VOGEL, ZEPF, *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem*, **1925**). Zusatz von Natriumsulfat vermag den Angriff durch $MgCl_2$ nach BERL und VAN TAACK (Forschungsberichte, Heft 1930, 330) stark zu verringern. Der schädliche Einfluß des $MgCl_2$ wird üblicherweise durch Enthärtung des Wassers ausgeschaltet.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, wie sehr die Korrosion durch Ausbildung von Potentialdifferenzen, seien diese auf die Inhomogenität des Werkstoffes oder auf Unterschiede in der Belüftung zurückzuführen, gefördert werden; ganz besonders ist dies aber der Fall, wenn in der Spannungsreihe weit voneinander stehende Stoffe in Gegenwart lufthaltigen Wassers miteinander in Berührung gebracht werden. So hatte Verfasser Gelegenheit, Korrosionserscheinungen in einem Berliner Krankenhaus zu beobachten, in welchem 50–60° warmes Speisewasser – aus 94% Kondensat und 6% Zusatzwasser – durch Kupferleitungen mit gußeisernen Ventilen geleitet wurde. Sämtliche Ventile zeigten die als Graphitierung oder Spongiose bezeichnete Erscheinung; sie gingen in eine brüchigweiche, kohlenstoffreiche Masse über, die sich mit dem Messer schneiden ließ. Im Innern zeigten die Ventile sehr starke Anrostungen, u. zw. lagen die Rostpocken dicht und traubenförmig, an der Oberfläche rot, im Innern schwarz gefärbt, in der Richtung des Wasserdurchflusses. Letztere Erscheinung betrifft typische Sauerstoffkorrosionen; die Graphitierung muß als eine der Korrosion nahestehende, durch die Bildung des Elements Graphit-Lösung-Eisen, sehr verstärkte Erscheinung betrachtet werden, die besonders leicht in salzreichen Wässern auftritt und durch vagabundierende elektrische Ströme stark gefördert wird. So wurden gußeiserne Rohre in Kayh in Württemberg (KRÖHNKE, Gutachten über die Zerstörung einer Wasserleitung in Kayh. Berlin 1914), die in einem gelblichen Lehmboden verlegt und der Einwirkung eines neutralen, hauptsächlich aus Calciumsulfat bestehenden Wassers von 2352 *mg/l* Abdampfrückstand ausgesetzt waren, in außerordentlich starkem Maße zerstört. Die chemische Umwandlung des Materials erhellt aus folgender Gegenüberstellung:

Material	Gesamt-*C*	Graphit	*Cu*	*S*	*Mn*	*Si*	*P*	*Fe*
Gesundes Rohr	2,71	2,42	0,02	0,1	0,43	2,11	1,77	91%
Graphitiertes Material	8,27	8,11	0,03	0,26	0,93	6,92	4,48	66%

Rostschutzmaßnahmen (vgl. auch Rostschutz, Bd. **VIII**, 854). Diese müssen bei Leitungswässern auf eine solche Wasserbehandlung hinzielen, daß eine selbsttätige Ausbildung der Rostschutzschicht ermöglicht wird. Bei Kesselwässern wird die Korrosionsgefahr durch weitgehende Entgasung beseitigt; wo letztere nicht durchgeführt wird, muß eine genügende Alkalität des Kesselwassers, entsprechend der Natronzahl, eingehalten werden. Schädigende Wirkungen der Natronlauge auf Kesselblech können durch Beobachtung eines bestimmten Na_2CO_3/Na_2SO_4-Verhältnisses bzw. Phosphatzusatz vermieden werden.

Anstriche halten nach den bisherigen Erfahrungen nur dann, wenn das Wasser nicht aggressiv ist. An Metallüberzügen kommt insbesondere die Verzinkung bei Rohren in Frage; der hierdurch erzielte Rostschutz ist weniger darauf zurückzuführen, daß das Zink unedler ist, also früher als Eisen angegriffen wird, sondern auf die baldige Ausbildung einer aus Calciumcarbonat bestehenden, dichten Schutzschicht auf dem Zink. Ähnlich wie Eisen wird auch Zink in sauerstofffreiem Wasser geringer Wasserstoffionenkonzentration nicht angegriffen.

Die Korrosionsvorgänge sind nach obigen Ausführungen mit der Entstehung elektrischer Ströme verbunden. Die dabei auftretenden Stromdichten wurden von BAUER und VOGEL (*Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **1918**) an einem aus Eisen-Kochsalzlösung-Zink bestehenden Element bestimmt und zu 0,0000106 $Amp./cm^2$ bei Raumtemperatur gefunden. Durch Zuführung eines Gegenstromes in bestimmter Mindesthöhe ist es also möglich, die Korrosion des Eisens zu unterbinden. Dies empfahl bereits 1902 COHEN (Engineer **1902**, 469, und *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1902**, 1166). Späterhin wurde dieses Verfahren, der elektrolytische Kesselschutz, von CUMBERLAND (*Chem. News* **113**, 64 [1916]) und den SIEMENS-SCHUCKERT-WERKEN praktisch weiter ausgestaltet (s. auch Reinigung).

Bei gußeisernen Röhren, die im Boden liegen, ist eine möglichste Fernhaltung von Wasser notwendig; gut bewährt hat sich die Umwicklung der Rohre mit wasserabweisenden, besonders imprägnierten Binden.

Bleiangriff durch Wasser. Bleirohre, die vielfach zu Hausanschlüssen Verwendung finden, werden von kohlensäure- und sauerstoffhaltigem Wasser geringer Carbonathärte, ähnlich wie auch eiserne, stark angegriffen; das im Wasser gelöste Blei kann aber zu starken Vergiftungserkrankungen führen, wie bei der bekannten

Dessauer Bleiepidemie im Jahre 1886. Die Beseitigung der Gefahr besteht in einer derartigen Behandlung des Wassers, daß die Bildung einer Schutzschicht — aus basischem Bleicarbonat und Calciumcarbonat bestehend — ermöglicht wird; ein nach den bei der Korrosion des Eisens für die Entsäuerung gegebenen Richtlinien aufbereitetes Wasser ist nach den praktischen Erfahrungen auch gegen Blei nicht mehr aggressiv. Im allgemeinen wird heute ein Bleigehalt von 0,3 *mg/l* als gesundheitsschädlich nicht erachtet; demgegenüber enthielt das Dessauer Wasser zur Zeit der erwähnten Bleiepidemie über 4 *mg/l* Blei.

Über Verhalten des Wassers gegenüber anderen Metallen, wie Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink, Zinn, und die diesbezügliche Literatur sei auf KLUTs Werk, Untersuchungen des Wassers an Ort und Stelle, 1916, verwiesen, desgleichen auf die Arbeit KLUTs, Über Rohrmaterial, Mörtel und Boden in ihrem gegenseitigen Verhalten. *Hyg. R.* **1920**, 129—167.

Über Beton und Mörtel angreifende Wässer und Böden s. H. KLUT, *Wasser und Gas* **15** [1925]. Dort auch ausführliche Literatur.

Reinigung des Wassers. Nur selten besitzt natürliches Wasser die zu seiner Verwendung erforderliche Reinheit; es muß vielmehr je nach Verwendungsart in ganz bestimmter, dem jeweiligen Zweck angepaßter Weise aufbereitet werden.

Trinkwasser soll klar, farblos und geruchlos, keimfrei sein und erfrischend schmecken. Zu diesem Zweck muß es gut gelüftet werden und einen gewissen Gehalt an Kohlensäure und Salzen aufweisen. Demgegenüber soll Kesselspeisewasser im allgemeinen schlammfrei, salzfrei und weich sein und nach Möglichkeit keine gasförmigen Bestandteile, wie Sauerstoff und Kohlendioxyd, enthalten. Unabhängig aber von dem jeweiligen Verwendungszweck gilt für jedes Wasser, gleichgültig ob es zu Trink- oder Gebrauchszwecken Verwendung finden soll, die gemeinsame Regel, daß es klar und von mechanischen Trübungen und Niederschlägen frei sei. Um dieser Forderung zu genügen, müssen die meisten Wässer filtriert werden, gleichgültig ob es sich um Oberflächen- oder Grundwässer handelt; denn da letztere in den meisten Fällen eisenhaltig sind und bei Berührung mit der Luft einen mehr oder minder großen Teil Eisen als Oxydhydrat abscheiden, so müssen diese Absonderungen ebenfalls abfiltriert werden.

Reinigung des für Genußzwecke bestimmten Wassers.

Sandfilter und das Filtrieren von Oberflächenwasser.

Die Sandfilter sollen die mechanischen Verunreinigungen möglichst schon an der Oberfläche zurückhalten, um eine Verschlammung der darunter liegenden Schichten tunlichst zu vermeiden. Um diesen Zweck zu erreichen, müssen 1. die Poren des Filtermaterials genügend eng, 2. die Filtrationsgeschwindigkeit nur so klein bemessen sein, daß eine Absonderung der gröberen Verunreinigungen auf der Oberfläche stattfinden kann, ohne durch die Strömung in tiefere Schichten gerissen zu werden. Physikalisch betrachtet, findet also im Filter ein Absieben auf der Oberfläche und ein Sedimentierungsvorgang in den oberen Schichten des Filterbettes statt.

DUNBAR zeigte aber, daß nicht nur physikalische, sondern auch wichtige chemische Vorgänge sich beim Filtrationsvorgang abspielen, die für den Reinigungseffekt von hoher Bedeutung sind. In den oberen, der Luft ausgesetzten Partien wird nicht nur der Permanganatverbrauch stark vermindert, sondern auch das Ammoniak unter dem Einfluß des Sauerstoffs in salpetrige Säure und Salpetersäure verwandelt. METZGER erläutert die bei der Filtration sich abspielenden Vorgänge, wie folgt:

„Ein mit regelmäßigen Kugeln von 0,5 *mm* Durchmesser angefülltes Filter von 1 m^2 Fläche und 1,41 *m* Höhe würde 11,28 Milliarden Kugeln mit einer Gesamtfläche von 8800 m^2 enthalten. Sieht man von oben auf das Filter, so machen die Flächen zwischen den Sandkugeln etwa $^1/_5$ der Gesamtfläche aus. Dieses Verhältnis bleibt auch bei größerem Durchmesser der Kugeln immer dasselbe. Die Größe jeder einzelnen Durchlauffläche hängt dagegen von der Größe der Kugeln ab; bei 1 *mm* Kugeldurchmesser hat die einzelne Durchflußfläche nur noch einen Querschnitt von 0,01 mm^2; alle

Stoffe, die größer sind, werden daher auf der Oberfläche zurückgehalten. In dem soeben erwähnten Filter würde der kubische Inhalt aller Kugeln 0,72 m^3, der Inhalt der Hohlräume also 0,27 m^3 betragen; mithin ist der mittlere wasserdurchlassende Querschnitt 0,027 mm^2, also fast 3mal so groß als auf der Oberfläche des Filters."

Im vorliegenden theoretischen Fall betragen also die Hohlräume oder das Porenvolumen 27% des gesamten vom Filtermaterial eingenommenen Raumes. Nach praktischen Versuchen SAMUELSONS (*Journ. f. Gasbel.* 1892, 660) beträgt das Porenvolumen: für Filtersand 1–1,5 *mm* 31%, für Kies von Erbsengröße 35%, für gröberen Kies bis Walnußgröße 43%.

Aus der Lagerung des Filtermaterials ergibt sich ohne weiteres, daß der Durchflußquerschnitt und damit auch die Durchflußgeschwindigkeit im Verlauf der Filtration ständig Veränderungen erleiden müssen in dem Maße, wie die Filterschicht verschlammt. Schließlich kann der Durchfluß völlig aufhören, das Filter ist „tot"; die Rückspülung und Reinigung des Filters müssen aus betriebstechnischen Gründen schon weit vor diesem Zeitpunkt einsetzen. Für den Reinigungsvorgang im Filter ist die auf seiner Oberfläche sich ansammelnde Schlammschicht von großer Wichtigkeit, weil sie als Filtrierschicht Sedimentierung und Absiebung weiterer Verunreinigungen in hohem Maße begünstigt. (Über Keimgehalt und Abnahme desselben in den verschiedenen Schichten des Filterkörpers s. KÜMMEL, *Journ. f. Gasbel.* **1900**, 613.) In einem besonderen Falle enthielt die Schlammschicht an der Oberfläche 4 Millionen Keime pro 1 cm^3, 25 *mm* tiefer bloß 750 000, während im Filtrat nur 20 Keime festgestellt wurden. Der zunehmende Reinigungseffekt verschlammter, sog. „eingearbeiteter" Filter wird auf die durch Wasserbakterien erzeugte Schleimschicht zurückgeführt, die die einzelnen Sandkörner umhüllt und feinste Schwebestoffe zurückhalten kann. Die Zurückhaltung von Bakterien in Feinfiltern, denen Grobfilter vorgeschaltet sind (wie beispielsweise in Magdeburg), kann auch nur durch Bildung solcher Gallerthäutchen erklärt werden (s. diesbezüglich *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 188 und 717, und F. FISCHER, Das Wasser. **1914**, 136).

Filtrationsgeschwindigkeit. Aus der Gleichung $\pi r^2 \cdot g = L$, worin g die Filtrationsgeschwindigkeit in *m/h* und L die stündliche Leistung bedeutet, läßt sich g berechnen, wenn Filterquerschnitt und stündliche Leistung gegeben sind. Je gleichmäßiger und ruhiger die Wassersäule durch die Filtrierschicht hindurchsinkt, umso gleichmäßiger tritt die Verschlammung ein, umso günstiger wird der Reinigungseffekt. Im allgemeinen ist g abhängig von der jeweiligen Verunreinigung des Wassers bzw. von dessen Keimzahl, wenn mit der Filtration auch diese verringert werden soll. Infolge der Hamburger Choleraepidemie vom Jahre 1892 und auf Grund der daraufhin vorgenommenen Untersuchungen über ihre Ursachen wurde folgendes bestimmt: „Es ist als Regel zu betrachten, daß ein befriedigendes Filtrat nicht mehr als ungefähr 100 Keime im cm^3 enthalten darf. Die Zählung der entstandenen Kolonien erfolgt mit der Lupe, nachdem 48^h verflossen sind. Die Filtrationsgeschwindigkeit soll eine möglichst gleichmäßige und vor plötzlichen Schwankungen oder Unterbrechungen gesichert sein."

Die Erfahrung lehrt, daß man diesen Effekt bei mittleren Geschwindigkeiten von 100 *mm* pro *h* erreicht, daß aber auf den verschiedenen Werken die Filtrationsgeschwindigkeiten von 50–250 *mm* pro *h* bei gleichbleibendem Effekt schwanken. Da aber, wie oben erwähnt, das Porenvolumen des Filtermaterials nur 30% des von ihm eingenommenen Raumes ausmacht, so wird die Filtrationsgeschwindigkeit in der Filterschicht über 3mal so groß sein, als über und unter ihr, ein Umstand, der nicht übersehen werden darf und für die Berührungsdauer des Wassers mit dem Filtermaterial – die sog. Kontaktzeit – von großer Wichtigkeit ist. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß frische Filter sich erst einarbeiten müssen, daß für den Reinigungseffekt des Filters nicht nur die Schlammschicht an der Oberfläche, sondern auch die Gallertbildungen um die einzelnen Körner von Wichtigkeit sind, und weiter unten werden wir sehen, daß neben physikalischen auch chemische Prozesse beim Filtrieren ausgelöst werden können. Alle diese Vorgänge erfordern aber eine gewisse Berührungsdauer – Kontaktzeit; und nun lehrt die

Erfahrung, daß bei Berücksichtigung dieser in vielen Fällen derselbe Effekt erzielt wird, gleichgültig ob ein und dieselbe Menge Filtermaterial in breiter und niedriger, oder auf kleiner Fläche in hoher Schicht gelagert wird, eine Erkenntnis, die im Filterbau umwälzend gewirkt hat und zu wesentlichen Ersparnissen in den für Filteranlagen erforderlichen Flächen beigetragen hat.

Beispiel: 1000 *l* Sand nehmen in einem Filter von 1500 *mm* Durchmesser 1 *m* Höhe, in einem solchen von 800 *mm* Durchmesser 2 *m* Höhe ein. Das Porenvolumen des Materials beträgt in beiden Fällen 300 *l*. Wird in der Stunde 3,14 m^3 Wasser entnommen, so beträgt die Filtrationsgeschwindigkeit im ersten Falle 1 *m*, im zweiten Falle aber 6,3 *m* pro 1 h. Da in beiden Fällen pro 1' rund 52 *l* abfließen, so beträgt die Berührungsdauer, d. h. die Kontaktzeit, im einen wie im andern Falle rund 6'.

Ausbau der Filter. Unter wirksamer Korngröße wird diejenige verstanden, bei deren alleiniger Anwendung sich die gleiche Zusammensetzung ergeben würde wie bei dem Material ungleicher Zusammensetzung. Die feinste Sandschicht 0,5—1 wird zu oberst gelagert. Diese soll nach den bestehenden Vorschriften nicht unter 30 *cm* stark sein und ruht auf mehr oder minder hohen Schichten gröberen Kieses, der auf Schotter und zuletzt auf einer Unterlage von Feldsteinen lagert. FISCHER gibt für die Berliner Filter folgende Abmessungen an:

Feiner Sand 559 *mm*, grober Sand 51 *mm*, feiner Kies 152 *mm*, mittlerer Kies 127 *mm*, grober Kies 76 *mm*, kleine Feldsteine 102 *mm*, große Feldsteine 305 *mm*; zusammen 1372 *mm*.

Eingehende Erforschung der sich beim Filtrieren abspielenden Vorgänge hat in den letzten Jahren nicht nur in bezug auf Anordnung des Filtermaterials, sondern auch in der Reinwasserentnahme zu wesentlich veränderter Anordnung geführt. Im *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 399, verwirft OESTEN völlig den bis dahin üblichen Steinunterbau der Sandschicht. Zur Ausschaltung unkontrollierbarer Widerstände wird nur eine Filterschicht aus möglichst gleichkörnigem Filtermaterial eingelegt, die auf Tressengewebe ruht und einen gleichmäßigen Durchfluß gestattet. Das Reinwasser läuft nicht mehr einem zentral angelegten Abflußkanal zu, der eine verschiedene Geschwindigkeit der Reinwasserteilchen verursacht, je nachdem diese von Filterrand oder Filtermitte abströmen, sondern die einzelnen Wasserteilchen sinken parallel zueinander in die Regulierkammer und fließen erst von dort ab. Die Anordnung ist nicht nur an kleinen Anlagen, sondern auch an größeren Zentralwasserversorgungsstellen durchgeführt worden, so beispielsweise auf dem Grundwasserwerk der Gemeinde Pankow bei Hennigsdorf für eine stündliche Leistung von 500 m^3. Hierüber sowie über die theoretischen Voraussetzungen s. THIESING, Neuerungen in der Trink- und Brauchwasserbehandlung. *Wasser u. Gas* **1914**, 370.

Die Reinigung verschlammter Filter und Vorfiltration erfolgt je nach Verschmutzung des Rohwassers und Größe der Anlage unter normalen Verhältnissen alle 5—6 Wochen, unter Umständen auch nach einer Laufzeit von wenigen Tagen, und geschieht durch Abnahme der obersten verschlammten Schicht oder durch Umkehren des Wasserlaufs. Der Wasserverbrauch zum Rückspülen der Filterschicht und zum Auswaschen des abgehobenen Sandes beträgt ungefähr 3—5% der vom Filter gelieferten Menge. Durch Vorschaltung von sog. Vorfiltern oder auch Schnellfiltern, die mit größeren Geschwindigkeiten arbeiten, kann nicht nur der Wirkungsgrad, sondern auch die Laufzeit der Langsamfilter wesentlich erhöht werden. Ein lehrreiches Beispiel hierfür bieten die Verhältnisse auf dem Wasserwerke der Stadt Philadelphia, die ihr Wasser dem Delawareflusse entnimmt. 1911 waren 65 Langsamfilter mit 65—90 *cm* Gesamtschicht und davon 25—35 *cm* wirksamer Schichthöhe in Betrieb. Vor dieser Anlage wurden 120 Schnellfilter aufgestellt, die ungefähr 10% der Wassersuspensionen entfernten. Hierdurch wurde die Leistungsfähigheit der Langsamfilter von 110 *l* pro m^2/h auf 234 *l*, die Filtrationsgeschwindigkeit von 100 *mm* auf 234/*h* bei einem bakteriellen Erfolg von 99,6% im Jahre 1912 gehoben. Die längste Laufzeit betrug 148 Tage, am längsten in den Monaten Februar, März, April, dann abnehmend bis Juni, um von da ab wieder konstant zu werden.

Die nach dem REISERTschen System in Zürich eingerichteten Vorfilter weisen eine Filterfläche von etwa 10% der Feinfilterfläche auf, arbeiten mit einer Filtrationsgeschwindigkeit von durchschnittlich 55 *m* pro Tag und entfernen 80% der gröberen Verunreinigungen und etwa 50% der Keime. (Bezüglich Reinigung s. auch unter Schnellfilter.) Mit Vorfiltern arbeiten auch die Filter von PUECH-CHABAL & Co., Paris. In mustergültiger Weise ist nach diesem System die Magdeburger Wasserversorgung ausgestaltet worden. Die dort errichtete Anlage liefert bis 32000 m^3 Wasser pro Tag. Dieses wird aus der Elbe gehoben und läuft bei starker Belüftung kaskadenartig in die obersten 8 Filterbehälter von insgesamt 100 m^2, die mit grobem Schotter von 15—20 *mm* beschickt sind. Durch weitere 3 Kaskaden verteilt sich das Wasser aus diesen Behältern auf 8 neue, unter den ersten angeordnete Filter der zweiten Stufe von 280 m^2 Fläche, tritt aus diesen auf 8 neue Filterelemente von 512 m^2 der dritten Stufe, hierauf auf 8 Filter von insgesamt 1176 m^2 der vierten Stufe und schließlich auf ein letztes mit grobem Sand beschicktes Vorfilter von 4000 m^2, das eine $4^1/_2$mal so große Geschwindigkeit aufweist wie die nunmehr folgenden Feinfilter von 15230 m^2. Über den Reinigungseffekt der Anlage sagt GÄRTNER in seiner Hygiene des Wassers: „Während das Rohwasser im Herbst 1909 im Durchschnitt 2000 Keime führte, hatte das Wasser nach Verlassen des den Stufenfiltern nachgeschalteten Sandfilters nur mehr 93 und nach Verlassen der Feinfilter nur 26 Keime.

Während vor der Einführung der Vorfilter die Filter 32mal im Jahr gereinigt werden mußten, war dies nach Einführung der Vorfilter nur noch einmal im Jahr notwendig. Die Klarheit des Reinwassers war so groß, daß die Zeiger einer Taschenuhr durch eine 5 *m* hohe Wasserschicht noch erkennbar waren. Zur Reinigung werden die Vorfilter jeden Tag bzw. alle paar Tage kurz rückgespült, wozu 1—2% der gelieferten Reinwassermenge ausreichen“ (GÄRTNER, l. c.).

S c h n e l l f i l t e r stammen ursprünglich aus Amerika. In fast sämtlichen amerikanischen Großstädten wird Fluß- oder sonstiges Oberflächenwasser zu Zentralversorgungen herangezogen, da bei dem enormen Wasserverbrauch Grundwasser allein bei weitem nicht ausreichen würde. Während in Deutschland der Wasserverbrauch im Durchschnitt mit 60—200 *l* pro Kopf und Tag angenommen wird, verbrauchen die amerikanischen Großstädte 600—1000 *l*. Chicago verbraucht 1150 *l*/Tag pro Einwohner, und der Wasserverbrauch New-Yorks wird auf über 3 Million. m^3 angegeben (35 m^3/Sek.) (s. *Wasser u. Gas* **1914**, 157). Daß die Reinigung solcher Riesenmassen durch Langsamfiltration allein schließlich an den Abmessungen der hierzu erforderlichen Bodenflächen sowie an der Unmöglichkeit einer sachgemäßen Reinigung scheitern mußte, liegt auf der Hand. Die Einführung der Schnellfilter mit bequem ausführbaren Waschvorrichtungen konnte hier Wandel schaffen und dazu beitragen, der Trinkwasserfiltration nicht nur für große, sondern auch für mittlere und kleine Anlagen die Wege zu bahnen, sie Allgemeingut werden zu lassen. Was für Amerika gilt, gilt in gewisser Hinsicht auch für Europa, seitdem das Talsperrenwasser zu Zentralversorgungszwecken mitherangezogen wird (s. diesbezüglich Talsperrenwasser als Trinkwasser, neue Beobachtungen an der Talsperre bei Herbringhausen [Barmen] von BRUNO, KOLKWITZ und SCHREIBER, Mitteil. aus d. kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene, Berlin 1913, Heft 17, S. 151). Die zu Beginn des Kapitels aufgestellte Forderung, daß jedes Wasser, gleichgültig ob es zu Trink- oder Gebrauchszwecken Verwendung finden soll, vor allem rein sein müsse, wird durch die Schnellfilter bei sachgemäßer Ausführung in hohem Maße erfüllt. Berücksichtigt man weiterhin, daß diese Filter mit der 50—70fachen Geschwindigkeit gewöhnlicher Sandfilter arbeiten und ihre Horizontalfläche dementsprechend auf $^1/_{50}$—$^1/_{70}$ der letzteren reduziert werden kann, so erübrigt es sich, auf ihre Wichtigkeit noch weiter einzugehen.

Das JEWELL-FILTER der JEWELL-FILTER Co., Chicago, seit den Achtzigerjahren bekannt, wurde ursprünglich in hoher Ausführung (5 *m*) gebaut. Das eigentliche

Filter ruhte auf einem entsprechenden Gestell in einem großen Holzbottich, dessen unterer Teil gleichzeitig als Klärraum diente. Die neueren Apparate sind durchschnittlich 2,5 *m* hoch und bestehen aus einem äußeren Behälter, in dem das eigentliche Filter ruht. Das Rohwasser tritt in den ringförmigen Raum zwischen den beiden Behältern, steigt hoch und fällt über den Filterrand auf die Filterschicht, die ihrerseits auf einem mit Tressengewebe ausgelegten Siebboden ruht. Unterhalb des Siebbodens befindet sich, diametral angelegt, das Abflußrohr, in welches, rippenförmig angeordnet, ein ganzes System von Sammelrohren einmündet. Auf diesen sind pilzartig mit feiner Metallgaze bzw. mit Kappen versehene Kelche angebracht, in die das Reinwasser einmündet und durch die Sammelrohre nach dem Abflußrohr strömt. Die Rückspülung des verschlammten Filters wird durch Reinwasser unter Betätigung des mit Vorgelege angetriebenen Rührwerks bewerkstelligt. Die Spülung dauert nur wenige Minuten, erfordert wenig Handhabung und kann täglich ausgeführt werden. Das Einarbeiten des gereinigten Filters dauert etwa 15′. Das während dieser Zeit abfließende noch trübe Vorfiltrat wird gesondert aufgefangen und zu einer neuen Rückspülung verwendet.

Zentralversorgungen mit Vorklärung und JEWELL-Filter sind in Triest, Posen, Alexandrien, Kairo u. s. w. errichtet. Triest klärt mit Aluminiumsulfat täglich 15000 m^3 in 3 Becken von 1800 m^3 und filtriert über 6 JEWELL-Filter von je 5,1 *m* Durchmesser und insgesamt 126 m^2 Fläche. Posen reinigt 30000 m^3 stark eisenhaltiges Grundwasser über 6 Filter von 193 m^2 und Alexandrien 36000 m^3 über 18 Filter, da das Nilwasser zeitweise außerordentlich stark verschlammt ist.

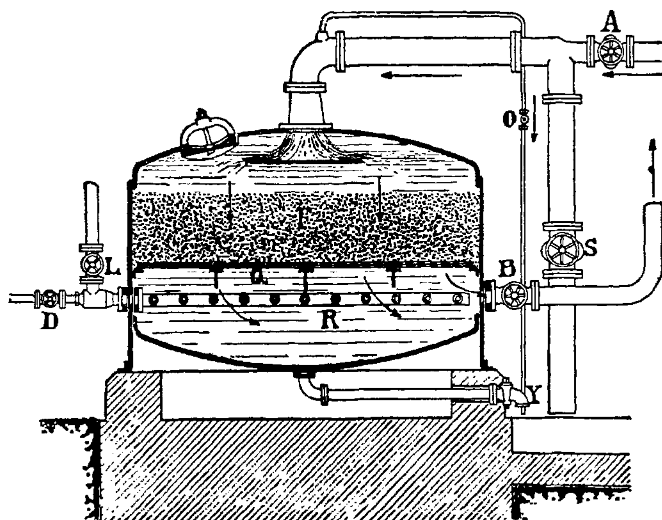


Abb. 80. Filter mit Luftauswaschung „System REISERT“ im Betrieb. *A* Wasserzufluß; *B* Wasserabfluß; *F* Filtermaterial; *DL* Dampfinjektor; *O* Entlüftungsrohr; *Q* Filterboden aus gelochten Blechen mit dazwischenliegendem Metallgewebe; *R* Luftverteilungsrohre; *S* Schlammabflußrohr; *Y* Hahn zum Entleeren des Filters.

REISERT-Schnellfilter. In vollendeter Weise sind die Schnellfilter vor allem auch im Hinblick auf die Reinigung von Talsperrenwasser in Deutschland von der Firma REISERT, Köln-Braunsfeld, durchkonstruiert worden. Das Wasser sinkt gleichmäßig durch einheitliches Filtermaterial aus Perlkies von gleicher Korngröße in die Filterkammer, aus der es durch Ventil *B* nach der Entnahmestelle abgeleitet wird (Abb. 80). Große Sorgfalt ist der Reinigung der verschlammten Filter gewidmet. Diese findet statt durch: 1. Dampfluft und Wasser; 2. Starkstromspülung; 3. Kombination der beiden ersteren in den sog. Verbundfiltern, die nur in offener Konstruktion und in Beton ausgeführt werden.

1. Bei sämtlichen Konstruktionen sind die Rührwerke vermieden; das Auflockern der verschlammten Filtermassen geschieht durch Luft, die mittels Dampfinjektors *D* aus *L* angesaugt wird, unterhalb des Siebbodens aus den Luftverteilungsrohren *R* austritt und die Filterschicht 5—10′ aufwühlt. Gleichzeitig tritt Reinwasser durch *B* ein, durchdringt die Schicht von unten nach oben, reißt den Schlamm mit und fließt bei *S* ab. Während dieses Vorganges bleibt Rohwassereintritt *A* geschlossen. Ventil *O* dient zur Entlüftung. Die ganzen Verhältnisse sind aus Abb. 80 und 81 leicht zu entnehmen.

2. Die **Starkstromspülung** (Abb. 81), bei der die ganze Reinigung laut Angabe in etwa 40″ bewerkstelligt werden kann, wird dadurch erreicht, daß dem Waschwasser eine derartige Geschwindigkeit gegeben wird, daß das ganze Filtermaterial etwas angehoben und dadurch aufgelockert wird. Die große Geschwindigkeit des Spülwassers wird durch Mitverwendung von Druckluft erzielt, die das Waschwasser vor sich hertreibt und durch den zentral angesetzten Spülschacht abführt.

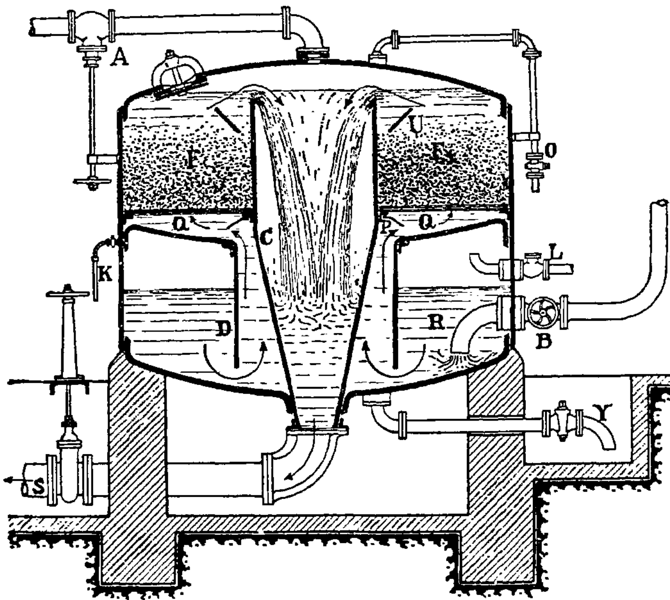


Abb. 81. Geschlossenes Filter mit Starkstromauswaschung „System REISERT" während der Auswaschperiode.

Abb. 82 zeigt im senkrechten Querschnitt links ein Filterelement während des Auswaschens, in der Mitte ein solches während des Betriebes und rechts ein solches in der Ansicht von der Stirnseite.

3. Abb. 83 und 84 zeigen ein sog. **Verbundfilter** mit Luft- und Starkstromauswaschung „Patent REISERT" im Längs- und Querschnitt, nebst vorderer Ansicht einer Kammer in Abb. 84.

Das Filtermaterial ruht auf dem in der Regel aus gelochten Blechen mit zwischengelegtem Metallgewebe bestehenden Filterboden *Q*. Es ist in der Mitte durch den längslaufenden Rohwasserkanal *M* geteilt. Der Rohwasserkanal dient auch als Schlammkanal. Der Entschlammungsschieber befindet sich an dem der Stirnseite entgegengesetzten Ende. In einem gewissen Abstande von dem Filterboden *Q* ist ein gelochtes Luftverteilungsblech *V* angeordnet, von dem aus die Wasserverschlußrohre *D* in die Vertiefungen *T* reichen. Die Räume *R* stehen durch die Schlitze *O* mit den Reinwasserkanälen *K* in Verbindung. An diese sind Rohrstutzen mit den Drosselklappen *P* und diese wieder an das Reinwasserrohr N_3 und das Druckrohr N_2 angeschlossen, welches das zum Auswaschen von einer elektrisch angetriebenen Rotationspumpe zugeführte Waschwasser abwechselnd unter die beiden Filterhälften leitet. In das Reinwasserabflußrohr N_3 ist der Regler *E* eingebaut, der den durch den Schieber *B* eingestellten Wasserdurchfluß unabhängig vom Filterdruck stets sich gleichbleibend erhält. Mithin ist die Filtriergeschwindigkeit von Anfang, nach dem Auswaschen des Filters, bis zu dessen auswaschreifer Verschlammung immer gleich groß. An der Stirnseite der Filter-

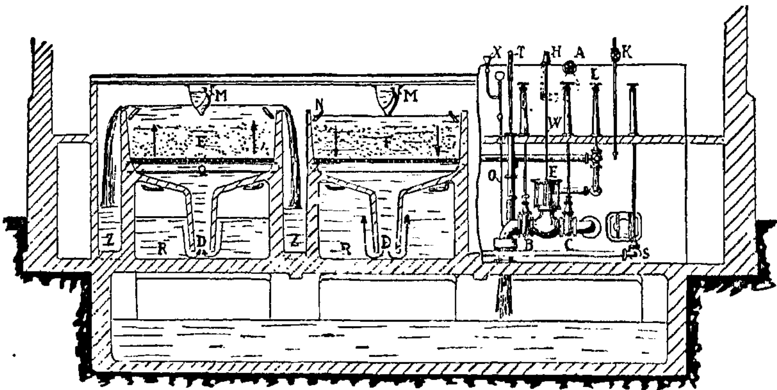


Abb. 82. Filter mit Starkstromwaschung „System REISERT" in Betonausführung. *A* Absperrungsschieber für Wasserzufluß; *B* Reinwasserabfluß; *C* Schieber für Reinwasserabsperrung; *D* Schacht; *E* Geschwindigkeitsregler; *F* Filtermaterial; *H* Schwimmerhebel mit Stange *W* für *E*; *K* Ventil; *L* Einlaß für Preßluft; *M* Verteilungsrinne für das Wasser; *N* Überlauf; *O* Entlüftungsrohr; *Q* Filterboden; *R* Raum für Reinwasser; *S* Schieber zur Entleerung des Filters; *T* Skala für den Wasserstand in *R*; *X* Vakuummeter zum Messen des Filterwiderstandes.

kammern ist der Rohwasserzuführungskanal für die ganze Filteranlage vorgelagert, von dem aus den einzelnen Kammern durch die Drosselklappen *J* und die Absperrschieber *A* das Rohwasser zugeteilt wird. Der durch den Hebel *H* mit der Drosselklappe verbundene Schwimmer *G* hält den Wasserspiegel in der Filterkammer stets auf gleicher Höhe. Die von dem Gebläse zum Auswaschen kommende Luft wird durch das Rohr L_2, das mittels der Drosselklappe L_3 nach den beiden Filterhälften abzweigt, unter die Luftverteilungsbleche *V* getrieben. Jedes Filterelement ist mit einem Vakuummeter *H* versehen, das den jeweiligen Filterdruck und somit auch anzeigt, wann das Filter so verschlammt ist, daß das Auswaschen vorgenommen werden muß. Zu diesem Zweck werden der Reinwasser-



Abb. 83. Verbundfilter mit Luft- und Starkstromauswaschung „Patent REISERT". Filterkammer im Längsschnitt teils durch das Filterbett und teils durch die Rohwasser- und Reinwasserkanäle.

schieber *C* und der Rohwasserschieber *A* geschlossen, dann der Waschwasserschieber *N*, das Luftventil *L* und der Schlammschieber *S* geöffnet und darauf die Rotationspumpe und das Luftgebläse in Tätigkeit gesetzt. Nun werden durch das Handrad *P* die mittels Gestänges gekuppelten Waschwasserdrosselklappen *P* und die Luftdrosselklappen L_3 bald nach der einen, bald nach der andern Seite hin bewegt. Die Drosselklappen sind so gestellt, daß die Luft in die linke Seite des Filterelements strömt, während das Waschwasser in die rechte Seite eintritt. Nach wenigen Minuten werden die Drosselklappen durch das Handrad P_1 umgestellt, um die Luft links und das Waschwasser rechts abzustellen und auf die entgegengesetzten Seiten zu leiten. Dieses Spiel wird einigemal wiederholt, bis die Filtermasse reingewaschen ist. Das Schlammwasser strömt in den Kanal *M* und entweicht durch den Schieber *S*. Nach Abstellung der Pumpe und des Gebläses sowie Mittelstellung der Drosselklappen und Umstellung der übrigen Armaturen ist das Filter wieder betriebsfertig. Alle Maßnahmen beim Auswaschen geschehen von einem von den Stirnseiten herlaufenden Gang aus, auf dem die Handräder zur Betätigung aller Armaturen übersichtlich und bequem angeordnet sind; es kann dies aber auch von einem Schaltertisch mit Hilfe von druckgesteuerten Ventilen erfolgen.

Die Abb. 82—84 zeigen rechts den REISERTschen Geschwindigkeitsregler, der zur gleichmäßigen Verteilung des Wassers auf die einzelnen Kammern dient, wenn durch besondere Umstände entweder die Durchlässigkeit der einzelnen Elemente oder die Wasserzufuhr zu ihnen verschieden sein sollte.

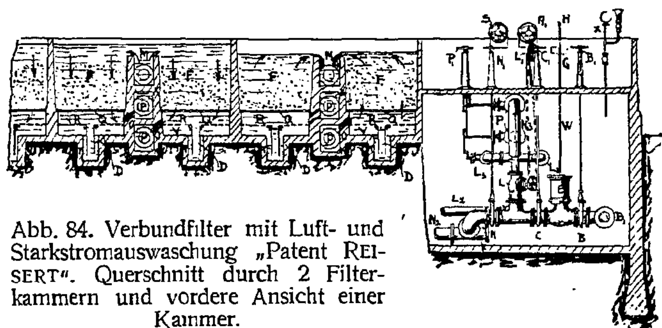


Abb. 84. Verbundfilter mit Luft- und Starkstromauswaschung „Patent REISERT". Querschnitt durch 2 Filterkammern und vordere Ansicht einer Kammer.

BREDA-Schnellfilter. Diese verwenden statt der Luftzufuhr beim Spülen ein Rechenrührwerk; bis auf diesen Unterschied ist die Anordnung und Betriebsweise der Filter die gleiche wie bei dem oben beschriebenen REISERTschen Filter. Die Abb. 85 und 86 zeigen je ein offenes und geschlossenes Filter der HALVOR-BREDA A. G., Charlottenburg.

Das Wasser durchfließt das Filter von oben nach unten, bei der Spülung hingegen in umgekehrter Richtung unter gleichzeitiger Betätigung des Rührwerks. Bei der Filtration wird das erste, noch etwas getrübte Wasser durch eine besondere Leitung — in Abb. 85 mit *k* bezeichnet — ablaufen gelassen; erst wenn das Wasser vollkommen klar ist, wird auf die Reinwasserleitung umgeschaltet. Die geschlossenen Filter sind für solche Betriebe geeignet, in denen nur eine Pumpe das Wasser aufsaugen und durch das Filter in das Verbrauchsnetz oder auf einen Hochbehälter

drücken soll; sie können in jede Druckleitung eingeschaltet werden und sind bis zu 10 *Atm.* Druck und stündliche Leistungen von über 1000 m^3 ausgeführt.

Das Sandschnellfilter von Bollmann, Hamburg, ist ursprünglich speziell für Enteisenungszwecke, späterhin aber auch als Schnellfilter zur Reinigung von Oberflächenwasser mit und ohne Chemikalienzusatz herangezogen worden. Seine eingehende Beschreibung mit graphischer Darstellung verschiedener Filtrationsergebnisse s. *Journ. f. Gasbel.* **1914**, 348. Bei 2,80 *m* Durchmesser und 1,60 *m* nutzbarer Sandfüllung leistet das Filter bei 8 *m* Stundengeschwindigkeit 50 m^3 pro 1[h]. Es besteht aus einem oberen zylindrischen und einem unteren konischen Teil mit dazwischenliegendem Abflußsystem für das gereinigte Wasser. Dieses besteht aus einem diametralen Sammelrohr, von dem rechts und links, bis an die Filterwandung reichend, Siebrohre aus Messing und Bronze abzweigen, die das gefilterte Wasser aufnehmen und zum Sammelrohr leiten. Im unteren konischen Teil ruht die Strahlwäsche, die aus Düse und Strahlrohr besteht, welches an seinem unteren Teil den sog. Lenkkörper aufweist. Es ist dies ein Doppelkegel, in seinem unteren Teil aus Eisen ausgeführt. Das Strahlrohr durchdringt die Sandschicht und weist an der oberen Ausmündung einen gewölbten Verteilungsteller auf. 25 *cm* oberhalb der Sandschicht am Kesselumfang liegt die Ringrinne, in die das Rohwasser eintritt und sich aus dieser auf das Filterbett verteilt. Dieses wird durchflossen und das Reinwasser durch die Siebrohre abgeleitet. Zur Reinigung der Sandschicht wird erstmals Druckwasser von unten nach oben durch das Sammelrohr getrieben, wodurch die oberflächlich abgeschiedenen Verunreinigungen entfernt werden. Hierauf wird Druckwasser von etwa

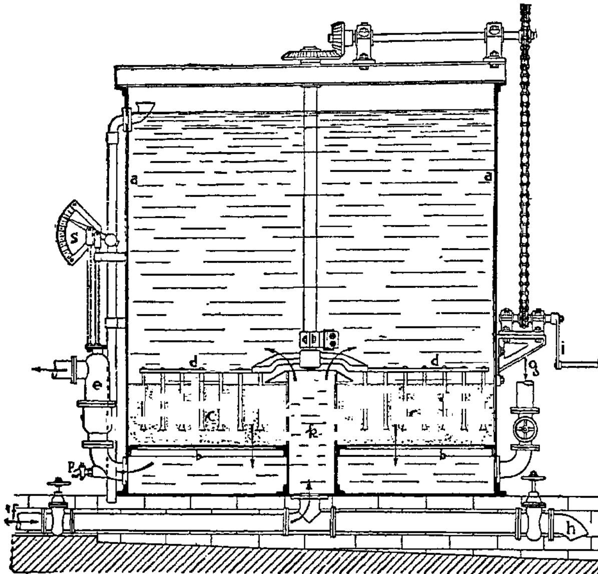


Abb. 85. Offenes Filter mit Leistungsregler von Halvor-Breda A.-G., Charlottenburg. *a* Filterbehälter; *b* Siebboden mit Bronzedrahtgewebe; *c* Kiesschicht; *d* Rechenrührwerk; *e* Reinwasserausfluß nebst Leistungsregler *S*; *f* Rohwasserzufluß; *g* Spülwasser; *h* Schlammwasserablaß; *i* Kurbel für das Rechenrührwerk; *p* Entleerung.

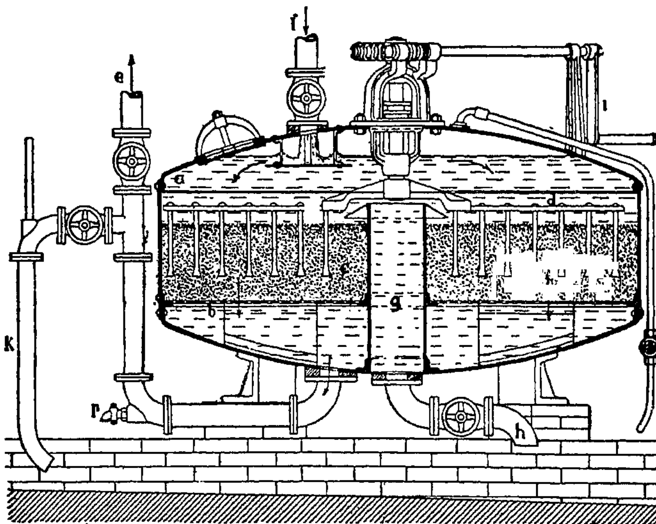


Abb. 86. Geschlossenes Druckfilter von Halvor-Breda A.-G., Charlottenburg. *a* Filterkessel; *b* Siebboden mit Bronzedrahtgewebe; *c* Kiesschicht; *d* Rechenrührwerk; *e* Reinwasserausfluß; *f* Rohwasserzufluß; *h* Schlammwasserablaß; *i* Kurbel für das Rechenrührwerk; *k* Abflußleitung für das noch nicht ganz klare Wasser bei Wiederbeginn der Filtration nach vorhergehender Spülung; *l* Entlüftungsventil.

1 *Atm.* durch die Düse gejagt, wodurch der Sand durch das Strahlrohr nach oben mitgerissen wird und über dem Verteilungsteller wieder herunterrieselt. Um ungleichmäßige Verteilung des Sandes zu vermeiden, wird zum Schluß noch kurz Druckwasser durch die Siebrohre von unten nach oben getrieben, wodurch die Oberfläche des Filterbettes planiert wird. Eine besonders angebrachte Konusspülung, die gleichzeitig mit der Strahlwäsche angestellt wird, erleichtert das Abrutschen des Sandes und seine Zirkulation. Siehe auch C. BOLLMANN, Hamburg, Moderne Schnellfilter für Wasserreinigung. Vom Wasser 2, 77 [1928].

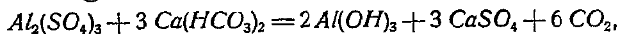
Erwähnt seien zum Schluß noch die Etagenfilter von WURL mit mehreren übereinandergelagerten Filterelementen, das MISSONG-Filter, das Schnellfilter der MASCHINENFABRIK GREVENBROICH. (Näheres über die einzelnen Konstruktionen, speziell amerikanische Typen, kann aus H. METZGERS Technik des Filterns im Klein- und Großbetrieb, 1914, entnommen werden.)

Der Reinigungseffekt der beschriebenen Konstruktionen kann im allgemeinen als gut bezeichnet werden, soweit es sich nur um die „Schönung" des Wassers handelt. Bei Vorbehandlung des Wassers mit Aluminiumsulfat und Beckenklärung kann mit den Schnellfiltern auch in bakteriologischer Hinsicht ein einwandfreies Filtrat erzielt werden. Bezüglich des JEWELL-Filters kommt SCHREIBER auf Grund seiner auf dem Gelände der Berliner Wasserwerke am Müggelsee angestellten Versuche zu dem Schluß, daß in bakteriologischer Hinsicht dieses Filter mit Aluminiumsulfat vorbehandelte und sedimentierte Wässer ebensogut reinigt wie die Sandfilter. In bezug auf Schonung des Wassers und leichte Bedienung ist es den Sandfiltern unbedingt überlegen.

Über vergleichende Versuche mit Schnellfiltern verschiedener Systeme (JEWELL, REISERT und GREVENBROICH) bei Talsperrenwasser und die hierbei erzielten Ergebnisse s. die oben bereits zitierte Arbeit von BRUNS, KOLKWITZ und SCHREIBER, Talsperrewasser als Trinkwasser.

Chemische Vorbehandlung des Oberflächenwassers.

Dort, wo die Sandfiltration allein nicht genügt, um Färbungen und tonige Trübungen zu entfernen, und wo infolge Verwendung des Wassers zu Trinkzwecken an seine Reinheit, speziell in bezug auf Keimgehalt, die höchsten Anforderungen gestellt werden, muß der Filtration eine Klärung des Wassers vorausgehen. Gewöhnlich wird diese durch chemische Wechselwirkung zweier oder mehrerer Stoffe im Wasser ausgelöst, wodurch gallertige, sich mehr oder minder rasch zusammenballende Niederschläge entstehen, die während ihrer Bildung und des nachfolgenden Zubodengehens die eigentlichen verunreinigenden Bestandteile des Wassers mitnehmen. Als allgemein gebräuchliches Klärmittel wird Aluminiumsulfat verwendet. Dieses setzt sich beim Vermischen mit dem Rohwasser mit dessen Carbonathärte um nach der Gleichung:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,Ca(HCO_3)_2 = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CaSO_4 + 6\,CO_2,$$

wobei unlösliches Hydroxyd entsteht und die Ausflockung bzw. Koagulation bewirkt wird.

1 *g* Sulfat des Handels gibt bei der Zersetzung 0,36 *g* SO_3 ab, das zur Sättigung 0,25 *g* CaO benötigt; 40 *g* Aluminiumsulfat erfordern demnach 10 *g* Kalk oder 1 m^3 Wasser von 1^0 temporärer Härte. Bei genügender Carbonathärte und Reaktionszeiten von mindestens 3^h tritt in den meisten Fällen Ausflockung und Klärung des Wassers ein. Die Reaktionsdauer ist nicht zu umgehen oder zu verkürzen und wird am zweckmäßigsten von Fall zu Fall im voraus durch den Versuch bestimmt. Wohl erreicht man vielfach bei verunreinigten Wässern nach dem Zusatz des Fällungsmittels, verbunden mit sofortiger Filtration beispielsweise über Marmorgrieß, anfangs klare Filtrate, die sogar tagelang klar bleiben können. Die Nachreaktion tritt aber in solchen Fällen stets ein; es bilden sich Schleier, Trübungen

und schließlich flockige Niederschläge. Das Fällungsmittel muß also stets voll ausreagieren, und hierzu bedarf es der Zeit. Die günstigste Ausflockung des Aluminiumhydroxyds erhält man bei einer bereits etwas schwach sauren Reaktion entprechend einem Wasserstoffexponenten von etwa $p_{H_{22}} = 5{,}5$. DUNBAR fand den Keimgehalt des Rohwassers in gut ausreagiertem, aber noch nicht filtriertem Wasser um 80%, nach der Filtration um 94% verringert (s. auch die diesbezüglichen Versuche SCHREIBERS mit den JEWELL-Filtern).

Bei geringer Carbonathärte und weichen Wässern wird es sich empfehlen, zur raschen Zersetzung des Fällungsmittels dieses gemeinsam mit aus dem gleichen Wasser hergestelltem Kalkwasser zu verwenden. Der jeweils erforderliche Kalkzusatz kann aus obiger Formel entnommen werden. Bei der Zersetzung der Carbonate werden pro Härtegrad und m^3 15,7 g CO_2 freigesetzt. Sollte hierdurch das Wasser aggressive Eigenschaften erhalten, durch welche beispielsweise die Bildung einer natürlichen Rostschutzschicht in den Leitungen vereitelt wird, dann muß das Wasser nach den oben mitgeteilten Richtlinien weiterbehandelt werden.

Außer Aluminiumsulfat können auch noch andere Koagulationsmittel Verwendung finden, soweit sie unschädlich sind und grobe Flocken erzeugen, die möglichst schwerer als Wasser sein sollen. Die Anwendung von Ätzkalk hat sich oft sehr gut bewährt, so beispielsweise beim Themsewasser in London. Durch die Wechselwirkung mit den Bicarbonaten des Wassers entstehen nicht nur grobflockige Niederschläge, sondern auch die Gesamthärte des Wassers wird je nach dem Bicarbonatgehalt des Wassers herabgesetzt.

Eisensalze mit und ohne Zusatz können unter Umständen ebenfalls zur Ausflockung herangezogen werden. Über Wechselwirkung von Humusstoffen mit Eisensalzen, wobei Eisen und Humus sich gegenseitig ausscheiden, berichtet WEISE nach diesbezüglichen Beobachtungen auf dem Posner Wasserwerk u. s. w. Stets wird aber letzten Endes nur der Versuch entscheiden und in Verbindung mit einer genauen Untersuchung des Wassers Mittel und Wege an Hand geben, die günstigsten Reinigungsbedingungen für ein Wasser zu ermitteln. Siehe auch R. ENGLER, Erfahrungen beim Betrieb einer Versuchsanlage des städtischen Wasserwerks Stuttgart. Zur Aufbereitung von huminhaltigem Oberflächenwasser. Vom Wasser 3, 34 [1929].

Chemische Vorbehandlung des Grundwassers.

Als filtriertes Oberflächenwasser weist das Grundwasser den großen Vorteil der Keimfreiheit auf, weswegen es hauptsächlich in Deutschland in dauernd steigendem Maße zu Zentralversorgungen herangezogen wird. In welchem Maße dies geschehen ist, kann einer im Frühjahr 1928 vom REICHSGESUNDHEITSAMT veröffentlichten Statistik über die Wasserversorgung der deutschen Gemeinden mit 15000 und mehr Einwohnern entnommen werden (DORNEDDEN, Ztrlbl. f. d. ges. Hygiene 25, 1); darnach wurden von 334 derartigen Gemeinden (10 fehlen in der Übersicht) nur noch 16 ganz oder teilweise mit Fluß- oder Seewasser versorgt, dagegen 283 mit Grund-, 91 mit Quell- und 23 mit Talsperrenwasser allein oder mit Zuleitungen von 2 oder 3 dieser Wasserarten.

Enteisenung des Grundwassers. Zur Entfernung muß das in der Ferroform vorliegende Eisen oxydiert und das gebildete Eisenoxyd hinterher abfiltriert werden. Nach der Gleichung: $2\,FeO + O = Fe_2O_3$ wären zur Oxydation pro g Oxydul 0,11 g bzw. 0,076 l Sauerstoff erforderlich. Das Vorliegen des Eisens in verschiedener Bindungsform sowie andere z. Z. noch nicht näher bekannte Umstände bringen es mit sich, daß man mit diesem theoretisch erforderlichen Sauerstoffminimum bei weitem nicht auskommt. Eingehende Versuche von HAACK und WIEGAND auf den Berliner Wasserwerken haben ergeben, daß im allgemeinen eine Belüftungsanlage, die dem zu enteisenenden Wasser etwa 80% derjenigen Sauerstoffmenge zuführt, die es bei dem betreffenden Druck und Temperatur überhaupt aufzunehmen imstande

ist, vollauf genügt. Diese Zahl gilt für die angegebenen Verhältnisse, kann aber auch darüber hinaus als Anhaltspunkt gelten. In sehr vielen Fällen wird eine bei weitem geringere Zufuhr an Sauerstoff genügen, vor allem bei harten Wässern und solchen, die das Eisen als Bicarbonat gelöst enthalten.

Die Belüftung und Enteisenung des Wassers wird entweder in offenen oder in geschlossenen Anlagen ausgeführt. Erstere belüften das Wasser entweder durch freien Regenfall nach OESTEN oder durch Rieselung über Koks, Lavakrotzen, Ziegelsteine, Holzhürden u. s. w. nach PIEFKE. Über Zweckmäßigkeit der verschiedenen Materialien sowie über diesbezügliche Vergleichsversuche unter Berücksichtigung der Berliner Verhältnisse sei auf den wichtigen Vortrag von HAACK, „Versuche über Enteisenungsverfahren und verschiedene Filter“, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 1034, 1138, verwiesen.

Offene Enteisenung. Regnung: G. OESTEN, der als einer der ersten die näheren Vorgänge bei der Belüftung des Wassers durch freien Regenfall studierte, fand bei einem ursprünglichen Sauerstoffgehalt des Wassers von 2,25 cm^3 pro *l*:

nach einer Fallhöhe des Wassers von	10 *cm*	3,15 cm^3 pro *l*
" " " " " "	25 "	3,50 " " "
" " " " " "	50 "	4,01 " " "
" " " " " "	100 "	6,80 " " "
" " " " " "	200 "	7,38 " " "

Bei der Versuchstemperatur lag der Sättigungspunkt bei 7,68 cm^3 pro *l*. Im allgemeinen ist dem belüfteten eisenhaltigen Wasser von irgend welcher Veränderung wenig anzusehen. Ursprünglich klar, nimmt es erst allmählich einen bläulichen, schließlich einen gelblichen Schein an; die Ausscheidung der Flocken beginnt als Trübe, die sich durch die ganze Flüssigkeitsmasse verteilt und nur langsam zusammenballt. Die offenen Enteisenungsanlagen tragen diesem Umstande Rechnung, indem sie den oberhalb der Filter vorhandenen Raum gleichzeitig als Absitzbecken ausbauen und die Filtrationsgeschwindigkeit im Filter auf 1 *m* pro 1^h beschränken. Hierdurch soll eine genügende Ausflockung des Eisens auf der Filteroberfläche ermöglicht und die zu starke Verschlammung der unteren Filterschichten verhindert werden. Enteisenungsanlagen nach dem OESTENschen Verfahren arbeiten in Stade, Insterburg, Kulmsee u. s. w. Die Fallhöhe des Wassers beträgt im allgemeinen 2 *m*, das Wasserniveau über Filteroberfläche 0,5—2 *m*.

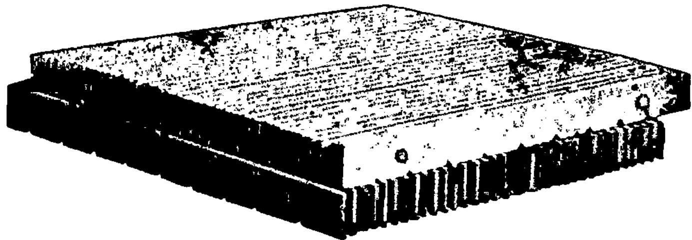


Abb. 87. ZSCHOCKEsche Enteisenungshorde der HOLZINDUSTRIE, Kaiserslautern.

Rieselung nach PIEFKE, wie oben bereits erwähnt. Höhe der mit Koks oder Lava beschickten Riesler 1,5—3,5 *m* (der BEERschen Holzhordenriesler bis 5 *m*). Die Rieslerfläche beträgt ungefähr $^1/_5$ der Filterfläche und wird je nach Eisengehalt des Wassers mit 1,7—6, die der Sandfilter mit 0,5—0,6 m^3 pro m^2 und Stunde beansprucht. Anlagen nach PIEFKEschem System arbeiten für Charlottenburg auf dem Werk Beelitzhof, in Kiel u. s. w. Die Rieselung des zu enteisenenden Wassers hat viel Anklang gefunden, vor allem deswegen, weil die eingearbeiteten Riesler imstande sind, viel Eisen aufzuspeichern und dadurch die Filter zu entlasten. Die Reinigung der Koksschicht geschieht durch Rückspülung alle 8—14 Tage; eine Erneuerung erfolgt alle 2—5 Jahre. Sehr gut bewährt haben sich für große Anlagen die aus Kiefernholz ausgeführten „ZSCHOCKEschen Enteisenungshorden“ (HOLZINDUSTRIE Kaiserslautern). Diese bestehen aus prismatischen, hochkant gestellten Stäben, die durch kleine Scheiben aus Holz in gleichem Abstande voneinander gehalten und mit hölzernen Querdubeln zu einem rostartigen Ganzen vereinigt werden. Diese Horden (Abb. 87)

werden zu kleineren und großen Enteisenungskammern zusammengestellt. ZSCHOCKEsche Holzhordenriesler stehen in Tegel, am Müggelsee, in Posen, Meerane, Neubrandenburg, Harburg und haben sich sehr gut bewährt.

Über eine weitere Belüftungsart des Wassers durch Streudüsen berichtet HAACK (Versuche über Enteisenungsverfahren u. s. w. l. c.). Bei der Amsterdamer Düse treffen 2 Wasserstrahlen unter 45° gegen die Horizontale und zerstreuen dadurch das Wasser fächerartig. Die Düsen sind also ähnlich wie die im Bd. **I**, 52, Abb. 80*c* abgebildeten Acetylenbrenner konstruiert. In Amsterdam sind über jedem der vorhandenen Filter von 100 m^2 64 solcher Düsen angebracht. Die Düsen haben Strahlöffnungen von 10 *mm* und spritzen das Wasser 80 *cm* hoch. Bei einer Nachprüfung lieferten die einzelnen Düsen bei 3 *m* Wasserdruck und 1,5 *m* Strahlhöhe rund 5 m^3 belüfteten Wassers pro 1^h. Die Aufnahme an Sauerstoff betrug durchschnittlich 80%.

Für das Wasserwerk II, Potsdam, belüftet BREDA das Wasser durch ähnliche Düsen (Abb. 88). Über die Wirkungsweise äußert sich SPRUNG (*Journ. f. Gasbel.* **1914**, Nr. 37 und 38) wie folgt: „Die Versuche zeigten ferner, daß offene Verfahren, welche mit Regenfallbrausung oder Rieselung über Koks, Lava od. dgl. arbeiten, zwar bei geeigneter Anordnung das Ausfallen fester Stoffe zu verhindern vermochten, daß aber die Entfärbung des Wassers dabei noch zu wünschen übrig ließ. Beides, die Verhütung der Ausfällung und die Entfärbung, gelang dagegen überraschend gut bei Anwendung der Zerstäubung des Wassers in sog. Amsterdamer Düsen. Es scheint, daß die beim Aufeinanderprallen der Wasserstrahlen eintretende Stoßwirkung auf die Ausflockung der bei derartigen Wässern in kolloidaler Lösung zu denkenden Eisensalze und Farbstoffe außerordentlich fördernd einwirkt.“ Hierzu ist zu bemerken, daß SPRUNG zwischen „Ausfallen“ und „Ausflocken“ der kolloidal gelösten Eisen- und Humusverbindungen unterscheidet. Durch die Stoßwirkung wird die Ausflockung der Kolloide begünstigt, ihre „Ausfällung“ jedoch noch nicht bewirkt. Diese findet also nicht schon in der Düse, die dadurch verstopft würde, sondern erst später im Absitzbecken statt.



Abb. 88. Spritzdüsenanlage, 500 m^3 Stundenleistung, von HALVOR-BREDA A.-G., Charlottenburg.

Gut bewährt haben sich noch die „KOERTINGschen Kegelstreuer“, die BECHLERschen Fünflochdüsen u. a.

Geschlossene Enteisenung. Die geringe Filtrationsgeschwindigkeit der offenen Enteisenungsanlagen, verbunden mit der lästigen Reinigung großer Filterflächen sowie mit der bei solchen Anlagen meist notwendigen doppelten Hebung des Wassers, haben Veranlassung gegeben, die Schnellfiltration unter Druck im geschlossenen System auch für die Enteisenung des Wassers heranzuziehen (s. BAMBERG, Grundwasserenteisenung mit spezieller Berücksichtigung des geschlossenen Systems. *Gesundheitsing.* **1910**). Die Versuche von DARAPSKY über die bei der Enteisenung in geschlossenen Filtern sich abspielenden Vorgänge haben zu der Erkenntnis geführt, daß unter diesen Verhältnissen umsomehr Eisen ausgeschieden wird, je größer das im Verhältnis zum Wasserquantum zugeführte Luftvolumen ist. Wird dieses Wasser-Luft-Gemisch bei Kontaktzeiten von 3—10′ mit großer Geschwindigkeit durch gleichmäßig feinkörniges Filtermaterial hindurchfiltriert, so kann

ebenfalls eine restlose Enteisenung des Wassers bewirkt werden. Auf die von DARAPSKY angestellten sehr eingehenden Versuche über Filterkatalyse und über die Regelmäßigkeit der Eisenausscheidung sei hier nur verwiesen (s. Näheres aus METZGER, l. c.). Die Reibung des eisenhaltigen, luftgeschwängerten Wassers mit dem scharfkantigen Filtermaterial bewirkt die Ausscheidung der Eisenflocken durch die gesamte Filterschicht hindurch, wobei jedes Korn gleichmäßig zum Enteisenungsvorgang beiträgt und sich mit einer aus Eisenoxydhydrat bestehenden Filterhaut umgibt, die ihrerseits die weitere Ausscheidung katalytisch begünstigt. Beweis hierfür ist der Umstand, daß im Gegensatz zu frischem solch „eingearbeiteter" Sand viel rascher den Enteisenungsvorgang des belüfteten Wassers veranlaßt. Das Prinzip der Druckenteisenung im geschlossenen System ist erstmals in dem *D. R. P.* 180 687 von DESENISS und JACOBI A.-G., Hamburg, niedergelegt und in der Folge von der HALVOR-BREDA A.-G., Berlin-Charlottenburg, der PERMUTIT-A.-G., Berlin, REISERT, Köln-Braunsfeld, ausgebaut und ins große übertragen worden. Der Reinigungseffekt dieser Anlagen ist durchwegs gut. Die Rückspülung erfolgt teils ohne (PERMUTIT-A.-G., REISERT, BOLLMANN), teils unter Mitbenutzung eines Rechenrührwerks (BREDA).

Druckwasser und Preßluft. Die Anlagen können gegen Drucke von 1 *Atm.* ebensogut arbeiten wie gegen Drucke von 8—9 *Atm.* Die zugeführte Luftmenge beträgt im allgemeinen 5—50% des geförderten Wasserquantums, der Spülwasserverbrauch 1—1,5% desselben. Die Anlagen sind kompendiös gebaut und das Wasser vor zufälliger oder absichtlicher Verunreinigung geschützt. Der Betrieb erfordert aber sorgfältige und geübte Wartung, gleichmäßige Wasserentnahme und Filtrationsgeschwindigkeit (s. auch die oben zitierte Arbeit von HAACK, Versuche über Enteisenungsverfahren und verschiedene Filter, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 1034, 1138), ein Umstand, der THIESING zu dem Schluß veranlaßt: „Die an bestehenden Enteisenungsanlagen gemachten Erfahrungen bestätigen immer noch, daß offene Anlagen die betriebssichersten sind, wenn sie auch etwas langsamer arbeiten als geschlossene" (*Wasser und Gas* **1914**, 390).

Über den Eisengehalt des gereinigten Wassers ist viel diskutiert worden. Es kommt nicht darauf an, daß das filtrierte Wasser noch 0,01 oder 0,1 *mg Fe* pro 1 *l* aufweist, sondern lediglich darauf, daß es im gereinigten Zustande, auch bei längerem Stehen bis 48^h, sowohl im geschlossenen als auch im offenen Gefäß keine Trübungen mehr aufweist. HAACK (l. c.) stellt für die Berliner Verhältnisse die Forderung an die Wasserreinigungsanlagen, ein vollkommen eisenfreies Filtrat zu liefern, da sich beispielsweise für das Wuhlheider Grundwasser selbst 0,1 *mg/l* im Reinwasser durch schwache Trübung bemerkbar machen würde. Über Analyse und Zusammensetzung des aus Enteisenern stammenden Schlammes s. BAMBERG, l. c.

Entmanganung von Grundwässern. Über das Vorkommen des Mangans im Grundwasser und seine nahen Beziehungen zum Eisen ist bereits gesprochen worden. Bei der verhältnismäßig größeren Beständigkeit der Mangansalze gelingt es vielfach, vollkommen eisenfreie, trotzdem aber noch manganhaltige Filtrate aus den Sandfiltern zu erhalten (s. unten, Mitteilung von NACHTIGALL). Erst nach längerem Einarbeiten der Filter, wobei auch hier wieder wie beim Eisen die Bildung einer Manganoxydhaut die weitere Abscheidung begünstigt, kann eine völlige Entmanganung, allerdings bei kleineren Filtrationsgeschwindigkeiten, erzielt werden. Der Vorgang ist deutlich an Rieslern zu beobachten; die oberen Schichten des Füllmaterials sind gewöhnlich rein rostrot von ausgeflocktem Eisen, während die unteren bei Vorhandensein von Mangan braunschwarz gefärbt sind (s. diesbezüglich THIESING, Versuche über Entmanganung von Grundwasser, Mitteil. d. Landesanst. **1912**, 210).

Die Verwendung manganhaltiger Sande zur Entmanganung von Grundwasser, beispielsweise in Breslau, sowie von feingekörntem Braunstein nach PAPPEL (*D. R. P.* 241 571) zu dem gleichen Zweck sind logische Folgerungen aus obigen Beobachtungen.

1909 berichtete R. GANS (*Chemische Ind.* **32**, Nr. 8) über die technische Bedeutung der Permutite (Bd. **VIII**, 324) und über seine Versuche zur Entmanganung von Grundwasser auf dem Wasserwerk Glogau unter Verwendung von Manganoxydzeolithen. Dieses durch Wechselwirkung von Alkalizeolithen mit Mangansalzen und nachträgliche Oxydation des erhaltenen Manganzeoliths mit Permanganaten erhaltene Filtermaterial enthält bei großer Porosität bis zu 10% und noch mehr Braunstein in feinster Verteilung und fester physikalischer Bindung, nicht nur an der Oberfläche, sondern auch innerhalb der einzelnen Körner. Diese günstige Beschaffenheit gestattete große Filtrationsgeschwindigkeiten von 25—30 *m* und mehr pro *h*; der abgeschiedene Manganschlamm haftet den Körnern fest an, vergrößert die Oberfläche und dadurch auch die ursprüngliche Leistung des Filters. Nach Durchfluß einer gewissen, dem im Filter aufgespeicherten Sauerstoff proportionalen Menge manganhaltigen Wassers war das Filter erschöpft und konnte nunmehr durch Darüberleiten einer dünnen Permanganatlösung von neuem regeneriert und betriebsfertig gemacht werden. Der Vorgang wird leicht verständlich, wenn man sich vorstellt, daß der im Filter vorhandene hydratische Braunstein sich mit dem Manganoxydul des Wassers in folgender Weise umsetzt: $MnO(OH)_2 + Mn(OH)_2 = MnO_2 \cdot MnO + 2\,H_2O$.

Das entstandene Manganmanganit wird seinerseits bei der Regeneration wiederum in Braunstein nach der Gleichung übergeführt: $3\,MnO_2 \cdot MnO + 2\,KMnO_4 = 8\,MnO_2 + K_2O$.

Das freiwerdende Alkali oder Erdalkali des Permanganats wird von dem porösen zeolithischen Silicat gebunden und dient zur Absättigung der beim Ausfällen des Mangans freiwerdenden Säure. Hydratischer Braunstein und sein Substrat sind somit, wenn auch nach verschiedener Richtung, am Prozeß beteiligt. Der Vorgang verläuft auch in der Praxis genau nach obigen Gleichungen, solange die Porosität des Filterkorns erhalten bleibt und das Mangansalz des Wassers sowohl mit dem Braunstein als auch mit der Zeolithbase in Wechselwirkung treten kann. Das Anwachsen des Kornes durch niedergeschlagenes Mangan sowie die infolge physikalisch-katalytischer Vorgänge unvermeidliche Ausfällung auch anderer Salze beeinträchtigt die Wirkung im Laufe der Jahre und macht eine Reinigung des Filtermaterials mittels Bisulfits und Natriumsilicats erforderlich. Über die Kosten des Verfahrens s. Bd. **VIII**, 326.

Das biologische Verfahren von VOLLMAR, Dresden, beruht auf der Beobachtung, daß verschiedene Arten aus der Gruppe der Fadenbakterien die Eigentümlichkeit aufweisen, unter sonst günstigen Lebensbedingungen nicht nur Eisen, sondern auch Mangan aufzuspeichern. Neben Eisenspeicherern, wie Crenothrix, Spirophyllum ferugineum, Leptothrix ochracea und Antophysa vegetans, wurden in Dresden als Manganspeicherer die Clonothrix fusca und Syderocapsa erkannt. Die Verteilung der Algen auf die 3 Wasserversorgungsstellen Dresdens war keine gleichmäßige. So wies das Saloppewerk eine bestimmte Algenart auf, die auf dem Tolkewitzerwerk nicht vorhanden war, während auf dem Hosterwitzerwerk wohl Tolkewitzeralgen beobachtet wurden, aber auch an Stellen, wo Tolkewitzerwasser nicht hingelangen konnte. Abgestorbene Algenfäden zeigen nur sehr geringe Aufnahmefähigkeit für Mangan im Gegensatz zu den lebenden Zellen, die ein außerordentliches Aufspeicherungsvermögen selbst bei hohen Durchflußgeschwindigkeiten des Wassers aufweisen. Aus diesem Umstande wie aus der Beobachtung, daß mit Chlorkalk desinfizierte Filter keine entmanganende Wirkung zeigten, neigt VOLLMAR zu der Auffassung, daß es sich bei dem Prozeß in der Tat um biologische Vorgänge handelt. Wir haben oben bei der Permutitentmanganung darauf hingewiesen, daß zur dauernden Wirkung des Filtermaterials eine Nachoxydation des niedergeschlagenen Mangans erforderlich ist. Eine solche muß nun notwendigerweise auch bei den Algen stattfinden, und nach LIESKE (Jahrb. f. wissensch. Botanik **1911**, 91) soll der bei der Kohlensäureassimilation der Algen freiwerdende Sauerstoff hierzu verwendet werden. Näheres über die Vorgänge s. VOLLMAR, Die Entmanganung des Grundwassers im

Elbtal und die für Dresden angeführten Anlagen. *Journ. f. Gasbel.* **1914**, Nr. 43 und 44). Für die Dresdner Wasserverhältnisse scheint sich das Verfahren gut bewährt zu haben. Die Anlagen sind erweitert worden.

Über die Entmanganung von Moorwasser s. G. NACHTIGALL. Vom Wasser 5, 56 [1931].

Sterilisation von Wasser.

Wo die oben beschriebenen Vorkehrungen zur Reinigung des Wassers nicht ausreichen, um es für Trinkzwecke genügend keimfrei zu machen, muß es durch besondere Vorbehandlung mit Ozon, Chlor oder ultravioletten Strahlen entkeimt bzw. sterilisiert werden.

Trinkwassersterilisation durch Ozon s. Bd. **VIII**, 249.

Das Chlorkalkverfahren, ursprünglich durch M. TRAUBE (Ztrbl. f. Hygiene **1894**, 149) begründet und praktisch ausprobiert, wurde hauptsächlich in Amerika in größtem Ausmaße zur Sterilisation des Wassers herangezogen, ist aber jetzt meist durch das Chlorverfahren (s. u.) ersetzt. Für die Trinkwasserdesinfektion sind nur geringe Mengen von Chlorkalk nötig, die mit dem Gehalt des Wassers an organischer Substanz schwanken. Bei unfiltriertem Wasser sind erforderlich 0,6 Tl. Chlorkalk; bei durch JEWELL-Filter vorgereinigtem Wasser genügen 0,2 Tl. pro 1 000 000 Tl. Wasser. Das Wasser soll bei sorgfältiger Behandlung fast keimfrei und geschmacklos werden. Irgend welche Nachteile beim Genuß solchen Wassers wurden nicht beobachtet (s. diesbezüglich auch IMHOFF und SAVILLE, Die Desinfektion des Wassers mit Chlorkalk in Nordamerika. *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 1119; GRIMM, Über Desinfektion von Trinkwasser mit Chlorkalk. *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **1912**, 297). In Deutschland wurde auf Grund der Erfahrungen in Amerika das Chlorkalkverfahren ebenfalls zur Desinfektion von Fluß- und Talsperrenwasser eingeführt, erstmals 1911 im Ruhrrevier (s. Bericht von F. REESE, Über diesbezügliche Versuche auf Wasserwerk Dortmund. *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 145). In eingehender Weise sind die bei der Chlorkalkdesinfektion von Wässern zu berücksichtigenden Fragen und an Hand der im Ruhrrevier gemachten Erfahrungen von KLUT studiert worden (s. Chemisch-physikalische Untersuchung zur Frage der Behandlung von Trinkwasser mit Chlorkalk. *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **1913**, 94).

Chlorgasverfahren. Dieses Verfahren, das seit der Einführung durch ORNSTEIN im Jahre 1912 sich außerordentlich rasch in der ganzen Welt verbreitet hat, ist das derzeit billigste und einfachste (ORNSTEIN, Erfahrungen mit dem Chlorgasverfahren in der Wasser- und Abwasserbehandlung. Vom Wasser **1**, 27 [1927]; Chlorgasanwendung für Wasser- und Abwasserbehandlung in Amerika. Vom Wasser **2**, 41 [1928]; BACH, Forschungsberichte, *Chem.-Ztg.* 17, **1931**). Der Chlorzusatz erfolgt in der Weise, daß zunächst eine *konz.* Chlorlösung hergestellt und dem Wasser dann beigemischt wird (indirektes Verfahren nach ORNSTEIN) oder eine gemessene Chlorgasmenge in dem zu behandelnden Wasser zerstäubt wird (direktes Verfahren der BAMAG-MEGUIN, Berlin). Zur Sterilisation des Trinkwassers reichen meistens 0,1—0,3 *g* Cl/m^3 aus; nach der Einwirkung hat sich der Gehalt an freiem Chlor bis auf eine gerade noch nachweisbare Spur verringert, die bei der weiteren Fortleitung des Wassers gänzlich verschwindet. Ein Angriff auf die Leitungen findet nicht statt. Neuerdings wird besonders in Amerika die doppelte Chlorung (fraktionierte Chlorung) angewandt (HAASE, *Wasser u. Gas* **17**, 493 [1927]), wodurch auch stark verunreinigte Wasser zur Filtration vorbereitet werden. Enthält das Wasser jedoch Spuren Phenol — wie vielfach Flußwässer infolge der Abwässer der Kokereien oder durch Aufnahme von Spuren von Phenol aus Rauchgasen —, dann bildet sich bei der Chlorung das Chlorphenol, das selbst bei äußerster Verdünnung dem Wasser einen unangenehmen, jodoformähnlichen Beigeschmack gibt. Je nach dem Gehalt des Wassers an organischer Substanz, Ferro- und Manganverbindungen ist auch der Chlorverbrauch, die Chlorzehrung, mehr oder minder hoch. Trägt man in ein

Diagramm als Abszisse den Chlorzusatz, als Ordinate die nach 30minutiger Einwirkung stattgefundene Chlorzehrung in Anteilen des Zusatzes, so findet man, daß es für viele Rohwässer einen Chlorzusatz gibt, bei dem die prozentische Zehrung einen Maximalwert annimmt; bei diesem Chlorzusatz würde also mit verhältnismäßig geringem Chlorüberschuß ein weitgehender Abbau der organischen Substanz erfolgen. Wegen des auftretenden Chlorgeschmackes versuchte man, den Chlorüberschuß mit Schwefeldioxyd, Natriumthiosulfat u. a. zu entfernen; doch haben sich diese Verfahren wegen der notwendigen Dosierung, der peinlichen Überwachung und anderer Übelstände nicht eingeführt. Es bedeutete daher die Beseitigung des Überschußchlores durch Filtration des Wassers über aktive Kohle nach den Verfahren von CANDY und O. und R. ADLER einen wesentlichen Fortschritt (SIERP, Die Anwendung der aktiven Kohle in der Trinkwasserversorgung und Abwasserbeseitigung. *Gas- und Wasserfach* **1931**, 764f.), dies um so mehr, als die aktive Kohle nicht nur das Überschußchlor, sondern auch sonstige Geschmack- und Geruchstoffe aus dem Wasser beseitigt.

Bei dem Verfahren nach ADLER im besonderen wird eine verhältnismäßig hohe Überchlorung vorgenommen, durch die weitgehende Zerstörung der organischen Substanz (Phenole) angestrebt wird; das Wasser durchströmt alsdann ein Filter mit körniger Aktivkohle (z. B. Hydraffin der LURGI) von 2—4 *mm* Korngröße.

Die Konzentration des Chlors fällt beim Durchströmen der Kohleschicht nach der Formel

$$\log \frac{c_a}{c} = k \cdot l$$

ab, wo c_a die Anfangskonzentration, k eine Konstante und c die Konzentration nach Durchlaufen der Schicht l ist (PICK, Jahrbuch Vom Wasser 3, 71 [1929]). Demgemäß sinkt die Konzentration in gleichen Schichthöhen um gleiche Anteile ihres Wertes ab.

Kennt man für die Filtrationsgeschwindigkeit von 1 *cm*/Sek. die sog. Halbwertslänge, d. i. die Schichthöhe an aktiver Kohle, die imstande ist, die Konzentration an freiem Chlor auf die Hälfte zu erniedrigen, dann kann man nach der Formel von PICK

$$l = \frac{h_l \sqrt{v}}{0{,}301} \log \frac{c_a}{c}$$

diese für jede beliebige Geschwindigkeit berechnen; es bedeuten l die Schichthöhe der Kohle in *cm*, v die Geschwindigkeit in *cm*/Sek., c_a und c das freie Chlor in *g*/*m*³ vor und hinter der Kohle und h_l die Halbwertslänge der Kohle in *cm*.

Die aktive Kohle wird mit der Zeit infolge von Fremdstoffablagerungen immer weniger wirksam und bedarf daher einer zeitweisen Behandlung mit heißer Soda oder Natronlauge, nach längerer Zeit auch einer Glühregeneration.

Die erste Anlage mit Überschußchlorung und Anwendung aktiver Kohle wurde in Aussig a. d. Elbe errichtet. Seitdem sind einige andere Werke gefolgt, die auf Flußwasser angewiesen sind, unter anderem auch Stuttgart. Über letztere Anlage berichtet LINK (Das ADM-Verfahren zur Wasserreinigung. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 75, 170 [1931]). Das Rohwasser erhält nach seiner Entnahme aus dem Neckar 1,0 bis 1,5 g/m^3 Chlor, ferner 15 bis 25 g/m^3 Aluminiumsulfat, verbleibt 2^h im Niederschlagbecken und gelangt dann zu den Schnell- bzw. Langsamfiltern. Das Filtrat enthält noch 0,1 bis 0,2 g/m^3 freies *Cl* und wird nach einem weiteren Zusatz von 1 bis 2 g/m^3 *Cl* in ein Nachchlorbecken geleitet, das es mit einem Gehalte von etwa 0,5 bis 0,8 g/m^3 Chlor verläßt. Das Wasser durchfließt nun mit 88 *m*/*h* 4 mit aktiver Kohle gefüllte Filter von 3000 *mm* Durchmesser und 4200 *mm* Höhe. Das fertige Filtrat ist absolut frei von freiem *Cl*, farb-, geruch- und geschmacklos. Der Permanganatverbrauch ist von 15,5 *mg*/*l* auf 3—5 *mg*/*l* zurückgegangen, die Chlorzahl von 7,5 auf Null, die Farbe nach HAZEN-WHIPPLE von mehr als 103 auf Null, die Durchsicht von 30% auf 100% gestiegen.

Aktive Kohle hält auch die im Wasser etwa vorhandenen Phenole bzw. durch Chlorung entstandene Chlorphenole zurück; sie vermag bis zu 1% Chlorphenol

zu adsorbieren. Die Wiederauffrischung der Kohle erfolgt durch Spülen bzw. durch Spülen und Ausdämpfen. Ebenso hält die aktive Kohle andere Geruchs- und Geschmacksstoffe zurück (VOLLMAR, Bericht über Erfahrungen mit künstlicher Grundwassererzeugung. Geruchs- und Geschmacksbeseitigung. *Gas- und Wasserfach* **1931**, 805).

Neuerdings wird auch die Anwendung von pulverförmiger Kohle für die Wasserreinigung, namentlich von Amerika aus, empfohlen (vgl. z. B. F. H. WARING, Vortrag vor der 33. Jahresversammlung der American Water Works Association, Cincinnati, 8. Oktober 1931). Die Kohle wird bei der chemischen Behandlung im Mischbecken, bei zweifacher Behandlung am besten beim zweiten Mischbecken, zugegeben und setzt sich im wesentlichen im Klärbecken ab. Man gibt je nach dem Erfordernis 2—10 g/m^3. Das Verfahren ist in manchen Fällen ohne jede Neuinvestition anwendbar und ist auch bei hohen Gaben wirtschaftlich, wenn es nur intermittierend bei zeitweise auftretenden Geschmacksstörungen angewandt wird.

Einer Chlorung und Filtration werden auch die Badewässer der Schwimmbecken unterworfen. Um die sofortige Abtötung etwaiger vom Badenden in das Wasser gelangenden Krankheitskeime zu bewirken, wird der Chlorzusatz so bemessen, daß bei 1—2 g/m^3 Gesamtchlorzusatz noch ein Überschuß von 0,3—0,5 g/m^3 Chlor verbleibt. Letzterer hat nur den einen Nachteil, daß ein gewisser Chlorgeruch in den Hallen unausbleiblich ist. RACE (Chlorination of water 1918) vermeidet diesen Nachteil durch gleichzeitige Anwendung von Chlor bzw. Natriumhypochlorit und Ammoniak, u. zw. kommen auf 1 Tl. NH_3 etwa 2 Tl. Cl. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak das Monochloramin, NH_2Cl. Über das Verfahren berichtete OLSZEWSKI (Das neue Ammoniak-Chlorgas-Entkeimungsverfahren. *Chem.-Ztg.* **1927**, 269, und Neuere Erfahrungen bei der Desinfektion von Schwimmwasserbecken. Vom Wasser **2**, 33 [1928]). Chloramin, Bd. **I**, 192, kommt auch für die Entkeimung kleiner Trinkwassermengen in Frage.

Die Sterilisation des Wassers mit ultravioletten Strahlen hat im Vergleich zu jener mit Chlor nur geringe Bedeutung.

Es sei noch erwähnt, daß gewissen Metallsalzen, so jenen des Kupfers, insbesondere aber des Quecksilbers und Silbers, stark keimtötende Eigenschaften zukommen; selbst die geringen Spuren, die ein mit metallischem Silber in Berührung gewesenes Wasser enthält, vermögen diese — von NÄGELI mit oligo-dynamisch bezeichnete — Wirkung auszulösen. In neuerer Zeit verwendet KRAUSE (Neue Wege zur Wassersterilisierung. Katadyn, München 1928; THIEME, Katadyn, eine neue Methode der Wasserentkeimung. *Chem.-Ztg.* **1929**, 285) auf Sand, RASCHIG-Ringen u. s. w. äußerst fein niedergeschlagenes Silber, das als Katadyn (Bd **VI**, 436) im Handel ist, zur Sterilisation kleiner Wassermengen. Nach OLSZEWSKI (Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie mit Katadynsilber. Vom Wasser **3**, 91 [1929]) soll das Verfahren sich auch für die Schwimmbeckendesinfektion eignen, aber für den Großbetrieb zu teuer sein.

Enthärtung von Gebrauchswasser, Dampfkesselheizung.

Nach neueren Untersuchungen von EBERLE und HOLZHAUER (Die Wärmeleitfähigkeit von Kesselsteinen. Archiv für Wärmewirtschaft **1928**, 171) ist die Dichte des Kesselsteins für den Wärmedurchgang ausschlaggebend, u. zw. ist die Wärmeleitfähigkeit umso größer, je höher die Dichte. Hiermit erklärt sich die außerordentliche Gefährlichkeit des porösen Silicatkesselsteines selbst in sehr geringen Stärken. So vermag eine 0,2 *mm* dicke kieselsäurereiche Ablagerung bei der geringen Leitfähigkeit von 0,1 *Kcal/m/h* die Rohre an einer stark bestrahlten Stelle bereits zum Glühen zu bringen; ein dichter Gipsstein von der Leitfähigkeit 2 *Kcal/m/h* müßte, um eine gleiche Erhitzung zu bewirken, 4 *mm* stark sein (s. hierüber auch unter Kesselwasserreinigung).

Die Reinigung des Speisewassers ist demnach eine Notwendigkeit, die umso gebieterischer wird, je höhere Anforderungen an den Betrieb und den Kesseldruck gestellt werden. Wasserrohrkessel und Steilrohrkessel sind heute ohne sachgemäß vorgereinigtes Speisewasser gar nicht denkbar. Grundsätzlich sollte jede Kesselspeisewasserreinigung außerhalb des Kessels vorgenommen werden; Zusätze in die Kessel sollen vermieden werden, desgleichen die Verwendung sog. Kesselsteinverhütungsmittel unbekannter Zusammensetzung (A. G. ECKERMANN, Berichte über Geheimmittel, welche zur Verhütung und Beseitigung von Kesselstein dienen sollen. Hamburg 1905).

Bei dem Weichmachungsprozeß handelt es sich in letzter Linie um die Entfernung der Härtebildner des Wassers, deren Zusammensetzung früher bereits erwähnt worden ist und durch deren Ausscheidung im Kessel die oben angedeuteten Mißstände auftreten könnten.

Chemische Reinigung.

Von allen bislang empfohlenen Reinigungsarten haben sich hauptsächlich 3 Verfahren einen dauernden Platz in der Technik gesichert: das Kalk-Soda-Verfahren, das verbesserte Regenerativ- oder Kesselwasserrückführungs-Verfahren und das Permutit-Verfahren; zu ihnen gesellt sich neuerdings das Trinatriumphosphat-Verfahren.

a) Das Kalk-Soda-Verfahren entfernt Kohlensäure und Carbonathärte durch Ätzkalk, die Nichtcarbonathärte durch Soda. Bei allen nach diesem Prinzip in der Praxis arbeitenden Verfahren wird der Ätzkalk in Form von gesättigtem Kalkwasser in dem sog. Kalksättiger aufbereitet und dem Rohwasser zugleich mit der erforderlichen Sodamenge, genau dosiert und dem jeweiligen Wasserdurchfluß angepaßt, zugeführt, wie aus der Abb. 89 eines Wasserreinigers, System REISERT-DERVAUX, zu entnehmen ist.

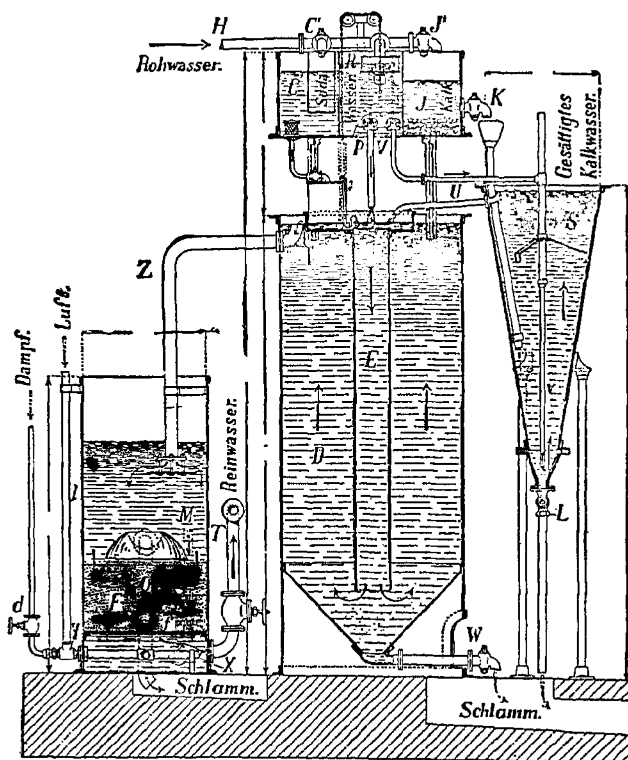


Abb. 89. Selbsttätiger Wasserreinigungsapparat „System REISERT-DERVAUX" der H. REISERT G. M. B. H., Köln-Braunsfeld.

Das zu reinigende Rohwasser fließt durch Rohr *H* in den Verteilungsbehälter. Dieser besteht aus dem Rohwasserabteil *R*, in dem das Wasser im Betrieb immer auf gleicher Höhe gehalten wird, aus dem Kalklöschabteil *J*, in dem man den Kalk ablöscht und zu Brei umrührt, dem Abteil *C* zur Auflösung der Soda und dem etwas tiefer stehenden Sodareguliergefäß. In letzterem hält ein Schwimmer den Stand der durch ein Röhrchen aus dem Behälter *C* einfließenden Sodalösung in stets gleicher Höhe. Durch ein Siphonröhrchen läuft die Sodalösung in das Mischrohr *E*, wo auch Kalkwasser und Rohwasser zusammenfließen. Die Regulierorgane *V* und *P* sind an dem Rohwasserabteil *R* in gleicher Höhe angebracht; das Siphonröhrchen hängt an einem Kettchen, das an dem Schwimmer desselben Abteils *R* befestigt ist. Sinkt nun der Wasserspiegel in diesem infolge geringeren Wasserzulaufs aus dem Rohre *H*, so sinkt auch der darin befindliche Schwimmer und zieht das Siphonröhrchen in gleichem Maße höher, so daß die 3 Zuläufe stets proportional sind. Auch hören sie gleichzeitig zu laufen auf, wenn der Rohwasserzulauf *H* gesperrt wird.

Der kontinuierlich wirkende Kalksättiger. Da man Kalk nicht wie Soda bis zur beliebigen Konzentration im Wasser auflösen kann und Kalkmilch im kontinuierlichen Betriebe sich nicht stets in gleichmäßiger Menge anwenden läßt, so kommt uns die Eigenschaft des Kalkes, sich in einem ganz bestimmten Verhältnis 1 : 778 im Wasser zu lösen, so daß dieses sich damit sättigt, zustatten. Über diese Sättigung hinaus nimmt das Wasser keinen Kalk mehr in Lösung auf. Auf dieser Grundlage ist der DERVAUXsche Kalksättiger gebaut, zugleich in einer so vollkommenen und einfachen Form, daß er als einfachstes und bestes Element zu diesem Zweck bezeichnet werden kann. Er besteht im wesentlichen aus einem aufrechtstehenden konischen Gefäß *S*, dessen engster Querschnitt sich unten befindet. Durch den Hahn *K* und das darunter befindliche Rohr mit Trichter wird die vor einer Arbeitsschicht (durch Ablöschen und Verdünnen des Kalkes im Behälter *J*) bereitete Kalkmilch ganz unten in den Kalksättiger eingeführt, nachdem man unmittelbar vorher die ausgelaugten Kalkreste durch den Hahn *L* entfernt hat. Eine genau eingestellte Wassermenge fließt aus dem Rohwasserabteil *R* durch das Ventil *V* und das Rohr *v* unter die vorher eingeführte Kalkmilch und wirbelt diese stets auf. Das Wasser nimmt den Kalk mit in die Höhe, bis die Wassergeschwindigkeit infolge der zunehmenden Querschnittserweiterung so gering wird, daß die Kalkteilchen, weil schwerer, nicht mehr folgen. Das Kalkwasser verläßt, nachdem es sich vollständig mit dem Kalk gesättigt hat, geklärt den Kalksättiger durch das Rohr *U*. Die zurückfallenden Kalkteilchen werden stets wieder von der Wasserströmung erfaßt und bis zur völligen Erschöpfung ausgelaugt. Der DERVAUXsche Kalksättiger, das wichtigste Element bei der Weichmachung von Wasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren, ist der einfachste aller Apparate, die dem gleichen Zweck dienen sollen, und liefert stets klares, gesättigtes Kalkwasser bei vollständiger Ausnutzung des Kalkes.

Reaktionsraum. Die Menge des aus dem Kalksättiger *S* durch das Überlaufrohr *U* kommenden Kalkwassers wird durch das Regulierorgan *V* am Rohwasserabteil *R* des Verteilungsbehälters eingestellt; durch das Regulierorgan *P* strömt das übrige Rohwasser direkt zum Mischrohr *E*, und eben dahin gelangt auch – wie oben beschrieben – die genau proportional bemessene Menge der Sodalösung aus Abteil *C*; das Gemisch der 3 Zuflüsse geht, sich innig vermengend, im Mischrohr *E* nach unten und gelangt so in den Reaktionsraum *D*. In diesem setzt sich ein Teil des ausgefallenen Schlammes ab und wird von Zeit zu Zeit durch Hahn und Rohr *W* abgelassen. Im übrigen steigt das Wasser im Raume *D* in die Höhe und fließt von oben durch das Überfallrohr *Z* in das REISERTsche Kiesfilter *F*, um darauf durch Rohr *T* den Reinigungsapparat völlig klar zu verlassen. Das Reinigen (Auswaschen) desselben beansprucht wenige (etwa 5)′ und hat je nach Schlammenge zweckmäßig einmal täglich zu erfolgen. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Zunächst öffnet man den Schlammhahn *O* und stellt die Hähne so um, daß das dem Apparat zufließende Wasser, anstatt in den Verteilungsapparat, unter das Filter gelangt; alsdann setzt man den Luftdruckapparat *Y* durch Öffnen des Dampfventils *d* in Tätigkeit. Während nun die verteilt durch das Filter gedrückte Luft das Filtermaterial gründlich aufwühlt und den Schlamm losreißt, nimmt das rückströmende Wasser ihn mit und führt ihn zum Schlammabzug fort. Nach etwa 2–3′ stellt man den Luftdruckapparat *Y* wieder ab und läßt das Wasser noch so lange nachströmen, bis es aus dem Schlammhahn *O* nicht mehr schlammig austritt. Dann setzt man die Hähne in die ursprüngliche Stellung zurück, so daß das Wasser wieder in den Verteilungsapparat strömt.

Der BREDAsche Wasserenthärter arbeitet nach dem gleichen Prinzip und ist mit einer sog. Schlammumwälzungsvorrichtung versehen, mittels deren aus dem unteren Teil des Klärbeckens Kalkschlamm nach dem Mischraum befördert wird, wodurch speziell bei weichen Wässern eine beschleunigte Ausscheidung der Härtebildner ohne wesentliche Überschüsse an Fällungsmitteln erreicht wird.

Richtlinien. 1. Um ein richtiges Funktionieren der Apparate zu erreichen, ist eine zweckentsprechende Dimensionierung unerläßlich. Um klares gesättigtes Kalkwasser zu erzielen, soll die Zulaufgeschwindigkeit in dem zentralen Rohwasserzulaufrohr des Kalksättigers 15 *cm* pro Sekunde nicht übersteigen. Die Überlaufgeschwindigkeit im Kalksättiger betrage nicht mehr als $^3/_4$ *m* pro Stunde. Die Absitzdauer im Klärbecken bei kalter Reinigung betrage mindestens $2^1/_2$ h. Diese Forderungen werden nur in seltenen Fällen erfüllt, und hierauf sind in erster Linie die beim Kalk-Soda-Verfahren in der Praxis beobachteten Mißstände und Unzuträglichkeiten zurückzuführen. Der Versuch, eine Verringerung der Reaktionsdauer durch Anwendung eines Überschusses an Fällungsmitteln zu erreichen, ist ein aussichtsloses Beginnen. Die Ausfällung der Härtebildner erfolgt auf Grund eines chemischen Vorganges, der in Anbetracht der geringen Konzentrationsverhältnisse längere Zeit erfordert. Fehlt diese, so werden die Filter zwecklos überlastet; es treten Nachreaktionen im sog. gereinigten Wasser ein und gewöhnlich dort, wo man sie durchaus nicht brauchen kann.

2. Berechnung des Kalkwasserzusatzes. Die pro *l* ermittelten CO_2- und MgO-Werte werden mit dem Faktor 1,3 bzw. 1,4 multipliziert und der 10fachen Carbonathärte zugerechnet; die Summe gibt die pro *l* zuzusetzenden *mg* 100%igen bzw. nach Multiplikation mit 1,25 jene an 80%igem Kalk an, wie er praktisch verwendet wird.

Beispiel: Ein Brunnenwasser von 52 *mg*/*l* CO_2, 11 *mg*/*l* MgO und 16° Carbonathärte erfordert: 52 · 1,3 = 67,6 *mg* CaO; 11 · 1,4 = 15,4 *mg* CaO; 16 · 10 = 160,0 *mg* CaO; insgesamt 243,0 *mg* 100%igen Kalk = 304 *mg* 80%igen Kalk je 1 *l*.

3. Das vom Sättiger abfließende Kalkwasser muß klar und mit Kalk gesättigt sein. Die Entfärbung von 10 cm^3 des durch Zusatz von 1–2 Tropfen Phenolphthaleinlösung 1 : 100 rot gefärbten Kalkwassers muß je nach Härte und Salzgehalt des zur Ätzkalkbereitung dienenden Rohwassers auf Zugabe von 4–4,5 cm^3 $^n/_{10}$-Salzsäure erfolgen. Diese Bedingung muß das Kalkwasser stets während der ganzen Betriebsdauer erfüllen. Wird der Salzsäureverbrauch geringer als vorgeschrieben, dann muß der tägliche Kalkzusatz im Sättiger erhöht werden.

4. Bereitung des Sodazusatzes. Die Soda dient zur Beseitigung der Nichtcarbonathärte, u. zw. sind für je 1° rund 19 *g* Soda (wasserfrei) auf 1 m^3 Wasser zuzusetzen. Im übrigen wird wie oben verfahren. Die erforderliche Sodamenge wird im Verhältnis 1 : 15 in Wasser aufgelöst.

5. Das die Reinigung verlassende Wasser soll vor allen Dingen möglichst klar und farblos sowie frei von mechanischen Verunreinigungen sein. Eine Nachtrübung des geklärten und filtrierten Wassers soll auch dann nach 2stündigem Stehen nicht mehr eintreten.

Bestimmung der Härte wird wie bei Rohwasser durch Titration mit Seifenlösung nach BLACHER ausgeführt (s. Analyse).

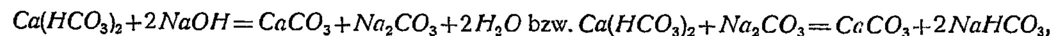
6. Bestimmung der Alkalität und Alkalinität. 100 cm^3 des vorgereinigten Wassers werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung 1 : 100 versetzt und mit $n/_{10}$-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Die verbrauchte Anzahl cm^3 wird mit Phenolphthaleinalkalität und der Abkürzung *PH* bezeichnet. Nun wird mit 1 Tropfen Methylorangelösung 1 : 1000 versetzt und weiter mit $n/_{10}$-HCl bis zum Farbenumschlag Gelb in Orange titriert. Die von Anfang an, also einschließlich der Phenolphthaleinalkalität, verbrauchten cm^3 werden mit Methylorangealkalität und der Abkürzung *MO* bezeichnet. Folgende Fälle sind möglich: 1. $2\,PH < MO$; das Wasser enthält dann Bicarbonate und muß bei unzureichender Enthärtung einen vermehrten Kalkwasserzusatz erhalten. 2. $2\,PH = MO$; das Wasser enthält nur Carbonate. 3. $2\,PH > MO$; das Wasser enthält einen Überschuß an freiem Alkali; dieser soll bei einer reinen Kalk-Soda-Reinigung 0,1 – 0,15 cm^3 $n/_{10}$-HCl je 100 cm^3 Wasser nicht überschreiten.

7. Vielfach wird in der Praxis der etwaige Überschuß an freiem Alkali auch in folgender Weise ermittelt: 100 cm^3 des vorgereinigten Wassers werden in einem mit Glasstopfen verschließbaren ERLENMEYER-Kolben mit 2 – 3 Tropfen Phenolphthalein (1 : 100) und 25 cm^3 einer 4%igen Bariumchloridlösung versetzt und unter häufigerem Umschwenken etwa 3′ verschlossen stehen gelassen, wobei die Carbonate gefällt werden. Bleibt nach dieser Zeit eine Rosafärbung der Flüssigkeit bestehen, so gibt man unter Umschütteln tropfenweise $n/_{10}$-HCl bis zum Verschwinden der Trübung hinzu.

Die hierbei verbrauchte Menge $n/_{10}$-HCl muß mit jener aus der Phenolphthalein- und Methylorangealkalität berechneten übereinstimmen. Dies ist gelegentlich, insbesondere bei natriumbicarbonathaltigen Rohwässern, die mit einer unzureichenden Kalkmenge versetzt worden sind, nicht der Fall. Da Bicarbonate nach NOLL und TILLMANS gegen starkes Phenolphthalein alkalisch reagieren, findet man dann trotz mangelnden Kalküberschusses nach der Bariumchloridmethode einen Ätzalkaliüberschuß, was natürlich nicht richtig ist; in diesem Falle kann man daher das Reinigungsergebnis nur nach der Titration in Gegenwart von *PH* und *MO* beurteilen. Hingegen ergibt sich bei Kesselwässern mit hohem Gehalt an Humaten und Silicaten der umgekehrte Fall, daß die Bariumchloridmethode richtigere Werte für den Ätzalkaliüberschuß ergibt als die Titration in Gegenwart der beiden genannten Indicatoren.

b) Die Regenerativ- und Kesselwasserrückführungs-Verfahren. Hierunter sollen diejenigen Verfahren besprochen werden, die zur Aufbereitung des Rohwassers ursprünglich nur Soda verwendeten, z. Z. sich aber auch auf andere chemische Verfahren erstrecken, wobei gleichzeitig der bei der Nachreaktion im Kessel sich abscheidende Schlamm kontinuierlich nach dem Reiniger übergeführt wird.

Durch die Soda wird die Nichtcarbonathärte des Wassers, also hauptsächlich der Gips, als Calciumcarbonat gefällt. Da hierbei ein Überschuß von Soda verwendet werden muß, so tritt beim Verdampfen des Wassers im Kessel eine Anreicherung an Soda ein, die durch die hohe Kesseltemperatur teilweise in Natriumhydroxyd verwandelt wird: $Na_2CO_3 + H_2O = 2\,NaOH + CO_2$. Der Sodaüberschuß und die gebildete Ätzlauge wird nun derart nutzbar gemacht, daß man von der tiefsten Stelle des Kessels eine gewisse Menge Kesselschlammwasser dem Reiniger zuführt und daselbst mit Rohwasser vermischt, wobei die Carbonathärte ausgeschieden wird unter gleichzeitiger Anwärmung des Rohwassers. Dabei vollziehen sich die folgenden Reaktionen:



$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$ bzw. $Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3$,

so daß keine Chemikalien für die Entfernung der Carbonathärte verbraucht werden. Durch die kontinuierliche Rückführung des heißen Kesselschlammwassers nach dem Reiniger wird eine Schlammanhäufung im Kessel vermieden und diese nach dem Reiniger verlegt (B. PREU, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, I, 70 [1920]; F. BLUMENTHAL ebenda **34**, I, 189 [1921]). Das Verfahren, um die Wende des Jahrhunderts durch R. REICHLING & CO., Königshof, in Deutschland eingeführt, hat in der Folge durch PH. MÜLLER G. M. B. H., Stuttgart, als Neckar-Verfahren große Verbreitung gefunden. Als Kesselwasserrückführungsverfahren wird es heute von den meisten Wasserreinigungsfirmen ausgeführt.

Die ursprüngliche Apparatur nach dem Neckar-Verfahren war gegenüber jener nach dem Kalk-Soda-Verfahren durch den Wegfall des Kalksättigers gekenn-

zeichnet; dafür war die Kesselwasserrückführung vorhanden, die durch geeignete Einstellhähne oder Stauscheiben eine bestimmte Kesselwassermenge dem Reiniger zuführte. Das Reinigungsergebnis ist nach ZSCHIMMER (Die Verhinderung der Kesselsteinbildung durch Soda und der Wasserreiniger „Neckar". Z. d. Bayer. Revisionsvereins, 1916) zufriedenstellend.

Da die Sodaüberschüsse, wie oben bereits gesagt, zum großen Teile bei dem Verfahren mit Kesselwasserrückführung wiedergewonnen werden, so braucht man sie nicht so niedrig zu halten, wie bei dem reinen Kalk-Soda-Verfahren ohne Rückführung, bei dem unnötig hohe Alkalizusätze zum baldigen Erreichen der kritischen, Schäumen verursachenden Kesselwasserkonzentration führen und damit zu Verlusten infolge des notwendigen Ablassens von Kesselwasser. Da somit höhere Sodaüberschüsse im Reinwasser beim Verfahren mit Rückführung erlaubt sind, ergibt sich ein besserer Enthärtungseffekt, aber auch die Möglichkeit, Wässer zu enthärten, die in ihrer Zusammensetzung ziemlichen Schwankungen unterworfen sind. Diese Vorteile haben dazu geführt, auch die Kalk-Soda-Reinigungsapparate mit der Kesselwasserrückführung zu versehen. Das Kesselwasser wird dann einem Entspannungstopf zugeführt, von wo es in das Mischrohr des Klärbehälters gelangt, oder es mischt sich bereits in einem Riesler mit dem Rohwasser. Bei dem Harko-Verfahren von REISERT & Co., Köln, wird das Kesselwasser mit vorgereinigtem Wasser in einem besonderen Nachreaktionsbehälter gemischt; infolge der mit dem Kesselwasser zugeführten Alkaliüberschüsse wird ein Teil der im vorgereinigten Wasser noch befindlichen Härtebildner ausgefällt, so daß die Resthärte bis unter 1^0 erniedrigt wird.

Ein Hauptvorteil der Kesselwasserrückführung besteht aber in der Möglichkeit, einen bestimmten Teil des Kesselwassers zwecks Entsalzung kontinuierlich abzulassen und so das gefährliche periodische Ablassen am Kessel zu umgehen. Läßt man durch eine Zweigleitung, vor Eintritt der Rückführung in die Reinigung, eine bestimmte Kesselwassermenge ins Freie ablaufen, deren Salzmenge gleich jener durch das zusätzlich gereinigte Rohwasser neu zugeführten ist, dann kann eine weitere Anreicherung des Kesselwassers an Salzen nicht eintreten. Es ist selbstverständlich möglich, durch Entspannung aus dem ins Freie abzulassenden Kesselwasser eine gewisse Menge Kondensat zu gewinnen, ebenso auch z. Tl. die Wärme durch Wärmeaustauscher; verlorengehen die hierin enthaltenen Alkaliüberschüsse. Wenn somit durch eine Zweigleitung eine Kesselwassermenge ins Freie kontinuierlich abgelassen wird, die den mit dem gereinigten Rohwasser neu zugeführten Salzen entspricht, dann kann eine im Bereich der praktischen Möglichkeit beliebige Menge Kesselwasser den Kreislauf über den Reiniger durchführen, ohne daß deshalb die Dichte des Kesselwassers sich erhöhen würde. In völliger Verkennung dieser Tatsachen wurde das Verfahren vielfach ungerecht beurteilt und die im ständigen Kreislauf über Kessel und Reiniger befindlichen Natriumsalze — in der Hauptsache Natriumsulfat und Natriumchlorid — als neue, zusätzliche Salze angenommen.

Andererseits wurden aber dem Verfahren auch Vorteile zugeschrieben, die nicht zutreffen. So hat sich bereits 1913 E. E. BASCH (Kritische Studie über den automatischen Wasserreiniger „Neckar", Ztschr. f. Dampfkessel und Maschinenbetrieb. **1913**, Nr. 16) gegen die Behauptung gewandt, daß die Sodaersparnis angeblich $33^1/_3$ % betrage; eine Ersparnis gegenüber der Theorie läßt sich vielmehr nicht nachweisen. Ebenso können in Normalfällen Ersparnisse an Wasser, Wärme und Soda bei Einführung der Kesselwasserrückführung nicht eintreten, da infolge des Kreislaufs und der immer neuzugeführten Salze diese unbedingt wieder entfernt werden müssen und die Kesselwasserdichte einen bestimmten Betrag nicht überschreiten darf. Wohl werden beim Abschlämmen der Wasserreinigung gewisse Salzmengen aus dem erwähnten Kreislauf entfernt. Bei dem in üblicher Häufigkeit, nur für die Entfernung der ausgefällten Härtebildner bemessenen Abschlämmen der Reinigung werden aber

nur geringe Salzmengen entfernt, so daß fast ebensoviel Kesselwasser durch die obengenannte Zweigleitung ins Freie abzuleiten ist wie vor Einführung der Rückführung, was also fast gleiche Verluste an Wasser, Wärme und Soda bedingt. Nur beim Zusammentreffen folgender günstiger Verhältnisse könnte eine ziemliche bis ausreichende Entlastung durch Abschlämmen üblichen Ausmaßes im Reiniger eintreten: 1. Minimale Nichtcarbonathärte, noch besser Nichtvorhandensein derselben, sowie von Alkalisalzen im Rohwasser; 2. hohe Härte, die daher ein recht häufiges Abschlämmen des Reinigers erfordert; 3. hohe Kesselwasserdichte; 4. hoher Anteil der rückgeführten Kesselwassermenge. Wenn nach Einführung der Kesselwasserrückführung die Kessel gegenüber früher nur selten oder gar nicht abgeschlämmt zu werden brauchen und hieraus beträchtliche Ersparnisse an Wasser, Wärme und Chemikalien berechnet werden, so liegt meist eine Selbsttäuschung vor, indem das

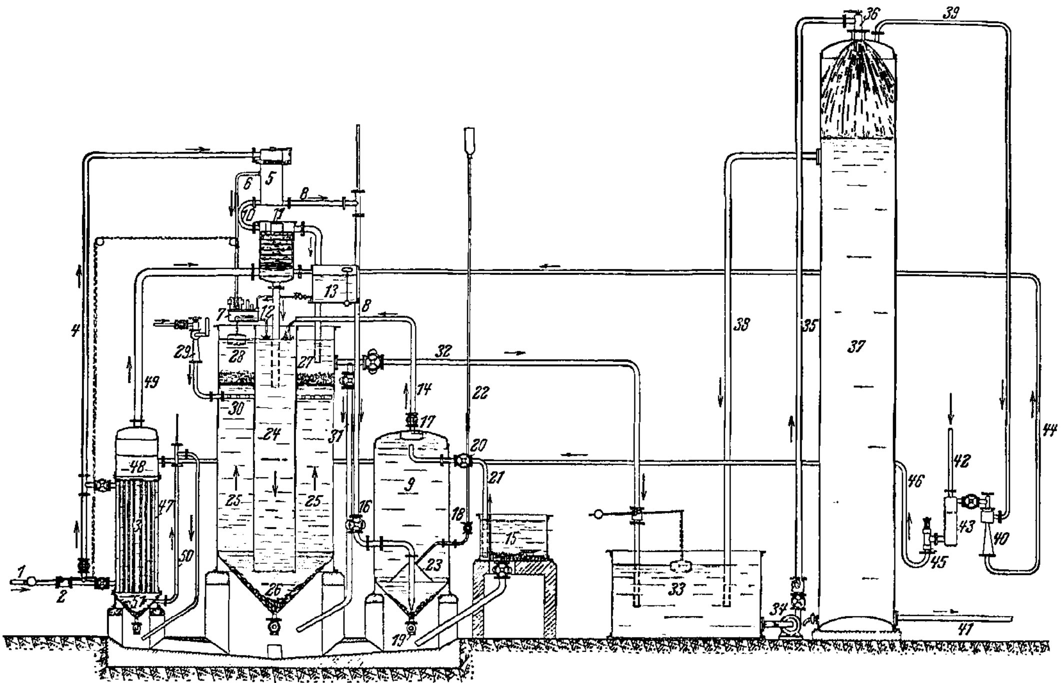


Abb. 90. Wasserreinigungssystem „Neckar", PH. MÜLLER G. M. B. H., Stuttgart.

Entsalzen durch weit häufigeres Entschlammen der Reinigung im Vergleich zu früher bewirkt wurde; dies ist aber mit weit höheren Verlusten verknüpft als das unmittelbare Ablassen des Kesselwassers ins Freie.

Die Abb. 90 zeigt als Beispiel eine Apparatur nach dem Neckar-Verfahren, durch welche eine Enthärtung, Entgasung und Entsalzung des Wassers erfolgt. Die dargestellte Anlage arbeitet nach dem Kalk-Soda-Verfahren und ist mit Kesselwasserrückführung versehen.

Die Arbeitsweise ist folgende: Durch die Leitung *1* tritt das Rohwasser, reguliert durch ein Schwimmerventil *2*, in den Wärmeaustauscher *3*, von hier durch Rohr *4* in den Härteregulator *5*. Der Härteregulator teilt den Gesamtwasserstrom in 3 Teilströme. Ein kleinerer Teilstrom geht durch Rohr *6* nach der Sodadosierung *7*. Ein anderer Teilstrom geht durch Rohr *8* zu dem Kalksättiger *9*. Der dritte Teilstrom geht durch Rohr *10* in den Kondensator *11*. Der durch Rohr *6* gehende Teilstrom hat die Aufgabe, die Sodadosierung *7* in Bewegung zu setzen, so daß stets eine zur Rohwassermenge proportionale Menge Sodalösung ausgeschöpft und dem Reiniger durch Rohr *12* zugeführt wird. Die ausgeschöpfte Soda wird dauernd aus Behälter *13* ersetzt. Der durch Rohr *8* gehende Teilstrom hat die Aufgabe, von dem im Kalksättiger *9* befindlichen Ätzkalk so viel zu lösen, daß aus Rohr *14* eine gesättigte Kalklösung in den Wasserreiniger geht. Die im unteren Teil des Kalksättigers befindliche Kalkmilch wird, wenn sie verbraucht ist, aus dem Kalklöschbehälter *15* ersetzt.

Das Einfüllen der Kalkmilch erfolgt in der Weise, daß man die Absperrorgane *16*, *17* und *18* schließt, *19* und *20* aber öffnet. Entsprechend dem bei *19* erfolgenden Abfluß findet ein Einsaugen

durch Rohr *21* statt. Ist der Kalklöschbehälter *15* leer, so werden die Absperrorgane wieder in ihre ursprüngliche Stellung gebracht, *19* und *20* also geschlossen, *16*, *17* und *18* dagegen geöffnet.

Die Leitung *22* hat den Zweck, die mit dem Rohwasser durch Rohr *8* in den Kalksättiger *9* geführte Luft, welche durch den Schirm *23* aufgefangen wird, abzuführen. Würde man diese Luft durch die Kalkmilch emporsteigen lassen, so würde man durch Leitung *14* ein mehr oder weniger stark getrübtes Kalkwasser, das noch Kalkteilchen in Suspension enthält, erhalten, statt des erforderlichen klaren Kalkwassers. Es würde dem Wasserreiniger also zu viel Kalk zugeführt, was vermieden werden muß.

Der dritte, durch Rohr *10* gehende Teilstrom, welcher der weitaus größte ist, hat lediglich die Aufgabe, die in Form von Dampf anfallende Wärme aufzunehmen. Um den Dampf mit dem Rohwasser zu mischen, wird das Wasser im Gegenstrom zum Dampf durch den Kondensator *11* geführt. Das Wasser geht in diesem über tellerförmige Einsätze und bietet so dem Dampf eine große Berührungsfläche, so daß sehr schnelle Kondensation eintritt.

Im Mittelzylinder *24* mischen sich Rohwasser, Sodalösung und Kalkwasser. Dabei findet eine augenblickliche Umsetzung der Härtebildner mit den zugesetzten Alkalien statt. Es erfolgt eine Ausscheidung von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd zunächst in feinsuspendierter Form. Bis das Wasser den Mittelzylinder verläßt, um in den Klärraum *25* überzutreten, ist der ausgeschiedene Calciumcarbonat- und Magnesiumhydroxydschlamm bereits in eine grobe Suspension übergegangen. Es haben sich deutlich sichtbare Schlammflocken gebildet, die sich langsam in den Schlammkonus *26* absetzen. Mit sehr geringer Geschwindigkeit steigt das Wasser durch den Klärraum *25* hoch, wobei es dauernd den Schlamm in Richtung des Schlammkonusses abgibt. Einzelne Schlammteilchen erreichen das Filter *27* und werden von diesem zurückgehalten. In dem Raum *28* ist das Wasser enthärtet und geklärt. Da der am und im Filter sich festsetzende Schlamm die Poren des Filters allmählich verstopft, muß das Filter von Zeit zu Zeit gespült werden. Dies geschieht dadurch, daß man mit Hilfe des Dampfstrahl-Ejektors *29* Luft durch ein Verteilungssystem *30* unter das Filter drückt; die Luft steigt durch das Filter hoch und lockert das Filtermaterial. Gleichzeitig wird ein stärkerer Wasserstrom hindurchgeschickt, der den sich ablösenden Schlamm hochreißt und durch die Leitung *31* abführt.

Durch die Leitung *32* wird das gereinigte Wasser in den Reinwasserbehälter *33* geschickt. Aus diesem Behälter erhält die Pumpe *34* das enthärtete, aber noch nicht entgaste Wasser, um es durch die Leitung *35* über das Streuventil *36* in den Entgaser *37* zu drücken. Was die Pumpe zu viel fördert, läuft durch die Leitung *38* zurück. Im Entgaser *37* wird ein sehr hohes Vakuum unterhalten, so daß der Partialdruck des Sauerstoffs auf ein möglichst geringes Maß reduziert wird. Durch die nebelartige Einspritzung des Wassers in den Entgaser und durch das Vakuum wird der ursprünglich im Wasser gelöste Sauerstoff frei und durch Rohr *39* mit Hilfe des Dampfstrahl-Ejektors *40* abgesaugt. Durch die Leitung *41* wird das gereinigte und entgaste Wasser mit Hilfe der Speisepumpe entnommen und den Dampfkesseln zugeführt.

Durch die Leitung *42* wird das salzhaltige Kesselwasser (je nach der Rohwasserzusammensetzung etwa 2—15%) in den sog. Entspannungsbehälter *43* geführt. In letzterem erfolgt eine Entspannung von Kesseldruck auf 3 *Atm.* Durch diese Entspannung wird ein Teil der Flüssigkeitswärme frei und verdampft einen entsprechenden Teil des Kesselwassers (durchschnittlich etwa 10%). Der durch die Entspannung gebildete Dampf geht durch den Ejektor *40* und wird als Triebkraft zum Evakuieren des Entgasers verwendet. Nachdem der Dampf seine Arbeit getan hat, strömt er durch die Leitung *44* zu dem Kondensator *11*. Den Druck im Entspanner *43* regelt ein Überdruckventil *45*. Aus diesem entweicht das übrige Kesselwasser mit 3 *Atm.* durch die Leitung *46* zum Entsalzer *47*.

Der obere Teil *48* des Entsalzers dient zur vollkommenen Entspannung des Kesselwassers. Der hierbei sich noch bildende Dampf entweicht durch Rohr *49* zum Kondensator *11*. Das verbleibende Kesselwasser, nunmehr erheblich eingedickt, entweicht durch den Vorwärmer *3* im Gegenstrom zum Rohwasser und fließt schließlich durch die Überlaufsleitung *50*, auf Rohwassertemperatur abgekühlt, ab in den Schlammkanal. Geringe Mengen Schlamm, welche das Kesselwasser aus den Kesseln abführt, sammeln sich in dem unteren Teil *51* des Entsalzers und können von hier von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Siehe Näheres hierüber auch im Aufsatz von E. HAAS, Das Wasserreinigungssystem Neckar und dessen Verwendungsmöglichkeit für den Hochdruckkessel; Die Wärme, Zt. f. Dampfkessel- und Maschinenbetrieb **1928**, Nr. 51.

c) Reinigung mit Alkaliphosphaten. Obwohl Phosphate zur Enthärtung bereits vor vielen Jahren empfohlen und Kesselsteingegenmittel mit einem geringen Gehalt an Phosphaten angewandt wurden, ist es doch erst in den letzten Jahren zu einer verstärkten Verwendung von Phosphaten zur Wasserreinigung gekommen. Früher wurde bereits die Anwendung der Natriumphosphate zur Behebung der kaustischen Sprödigkeit nach PARR und STRAUB besprochen; diese Salze dienen gleichfalls zur Kesselwasserbehandlung nach HALL zur Verhinderung der Calciumsulfatkesselsteinbildung. Neuerdings wird das Trinatriumphosphat aber auch unmittelbar zur Wasserenthärtung an Stelle von Kalk und Soda verwendet. Nach KOEPPEL (Wärme **1931**, 429, Praktische Erfahrungen mit der Kesselsteinverhütung durch Trinatriumphosphate, und *Chem.-Ztg.* **1931**, 58) sind die Erfahrungen gut; der Verbrauch soll nur 15 *g* $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ je 1 m^3 und deutschen Härtegrad sein. Der Vorteil bestände in der Anwendung nur eines Reinigungsmittels und infolge des Wegfalls des Sättigers

in einer ähnlich einfachen Apparatur wie bei dem Soda-Regenerativ-Verfahren. Die Härte geht auf 0° zurück. Überschüsse an Trinatriumphosphat im Kesselwasser verhindern jegliche Kesselsteinbildung und lockern zudem vorhandenen Kesselstein auf; s. diesbezüglich auch die Diskussion, die sich über Brauchbarkeit der Verfahren zwischen K. MORAWA einerseits und P. KOPPEL und F. KROEMER andererseits entwickelt hat (Die Wärme **1931**, 412 ff.).

Über das Kalk-Baryt-Reinigungsverfahren s. FREDERKING (Erfahrungen mit dem Kalk-Baryt-Verfahren. Wärme **1930**, 943).

d) Das Permutitverfahren der PERMUTIT-A. G., Berlin, beruht in der kalten Aufbereitung von hartem Wasser durch einfache Filtration über Permutite, wie dies im Bd. **VIII**, 325, schon eingehend geschildert wurde. Die Enthärtung erfolgt also ohne Zusätze und dauernde Kontrolle der Rohwasserbeschaffenheit. Der Verschleiß an Filtermaterial ist gering, der Regenerationsvorgang einfach und meistens nebenher ohne besondere Schulung durch das Bedienungspersonal auszuführen. In den Vereinigten Staaten ist man bereits dazu übergegangen, in einer Reihe von Städten das Wasser in den städtischen Wasserversorgungsanlagen zu enthärten, wobei neben den künstlichen Zeolithen (Permutite) auch natürlich vorkommende eisen-, kali- und tonerdehaltige Silicate (grüner Sand von New Jersey) Verwendung finden. Mittels Kalks und Aluminiumsulfats wird die Carbonathärte weitgehend beseitigt, sedimentiert und am Ende des Absatzbeckens mit CO_2 behandelt, um die noch vorhandenen gelösten Carbonate in Bicarbonate zu verwandeln und so Niederschläge auf dem Grünsand und Bildung von Na_2CO_3 zu verhindern. Das Wasser wird dann mit Wasser mit permanenter Härte gemischt, durch Zeolith-Filter geschickt und auf 0° völlig enthärtet (BACH, *Chem.-Ztg.* Forschungsber. **1931**, 17, 27).

Unter der Bezeichnung Neo-Permutit ist dieser Grünsand (Glaukonit) auch in Deutschland in die Technik eingeführt worden, nachdem die Amerikaner seine hervorragende Eignung zur Wasserenthärtung erkannt hatten. Über die Vorteile gegenüber Permutit s. Bd. **VIII**, 325.

Auf die Einhaltung eines bestimmten Na_2CO_3/Na_2SO_4-Verhältnisses bei alkalischen Wässern zur Verhinderung der kaustischen Sprödigkeit wurde bereits früher hingewiesen. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten natürlichen, natriumbicarbonathaltigen Wässern, denen Sulfationen vollständig fehlen, enthalten die meisten permutierten Wässer, je nach der Höhe der bleibenden Härte, ausreichende Natriumsulfatmengen. Es ist daher prinzipiell falsch, permutierte Wässer mit den natürlichen natriumbicarbonathaltigen auf eine Stufe zu stellen und ihnen ebenfalls ausnahmslos die Hervorrufung der Laugensprödigkeit zuzuschreiben, wie dies etwa STUMPER (Speisewasser und Speisewasserpflege **1931**, 148) tut.

Ein wichtiger, bislang nur wenig beachteter Bestandteil des Speisewassers ist die Kieselsäure (s. A. GOLDBERG, Die Kieselsäure im natürlichen Wasser, in alkalisch ausgereinigtem Kesselspeisewasser und im *konz.* Kesselwasser. *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **1914**, 265 sowie auch *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1913**, 1345). Bei weichen natürlichen Wässern ist, auf den Trockenrückstand bezogen, der Kieselsäuregehalt verhältnismäßig höher — oft sogar viel höher — als bei harten Wässern. Weiche Kesselspeisewässer mit verhältnismäßig hohem Kieselsäuregehalt können dem Kessel nicht nur gefährlich werden durch Bildung schwer benetzbarer und Wärmestauungen schaffender Kieselsäure oder silicatreicher fester Abscheidungsprodukte, sondern auch durch Korrosionswirkung im Kessel unter Druck und insbesondere bei höheren Drucken. Siehe diesbezüglich auch C. STEPHAN, Das Verhalten der im Wasser gelösten Kieselsäure im Dampfkessel. Vom Wasser **2**, 127 [1928].

Über Kesseldeformationen infolge hohen Kieselsäuregehalts des Speisewassers berichtet W. THÖRNER, *Chem.-Ztg.* **1905**, 505. Die untersuchten Kesselsteine besaßen eine voluminöse, weiche, specksteinartige Beschaffenheit und enthielten durchschnittlich 39—43% Kieselsäure neben 28—37% Kalk, außerdem geringe Mengen Magnesia (3—5%) und Eisenoxyd-Tonerde (1,5—5,5%). Der Kieselsäuregehalt der gereinigten Wässer schwankte zwischen 18—24 *mg* pro *l*. Die Kessellauge enthielt

nach 8wöchigem Betrieb in der Hauptsache pro *l* 428 *mg* SiO_2, 828,8 *mg* Na_2SO_4, 1301,1 *mg* $NaCl$ neben geringen Mengen Gips, Magnesia und Tonerde. Es hat somit ein regelrechtes Aussalzen der Kieselsäure durch Kochsalz und Glaubersalz stattgefunden, ähnlich wie man dies selbst aus stark alkalischen Wasserglaslösungen durch Kochsalz, Ammoniumchlorid u. s. w. bewirken kann. Im vorliegenden Falle war freies Alkali in der Kessellauge überhaupt nicht vorhanden, ein Umstand, der die Ausscheidung der Kieselsäure noch mehr begünstigte. Verfasser konnte ähnliche Beobachtungen bei einem Speisewasser mit 16,5 *mg* Kieselsäure pro *l* und bei einem unter 12 *Atm.* stehenden Röhrenkessel machen. Die Ausscheidungen waren locker, stellenweise 8–12 *cm* dick, an Kieselgur erinnernd, und enthielten bis 60% Kieselsäure. Die Ausfällungen hörten nach Permutierung des Wassers auf; vorsichtshalber wurde der Kesselinhalt 2mal wöchentlich noch vom obersten bis zum untersten Wasserstand abgeblasen. Nach BERL und STAUDINGER (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1313) kann man mit einem Überschuß von $Ca(OH)_2$ die Kieselsäurehärte entfernen. Zur Zeit gibt es noch kein in der Praxis bewährtes Verfahren zur Entkieselung von Wasser auf chemischem Wege. Man vermeidet somit Silicatkesselstein durch Einhaltung einer genügend hohen Akalität im Kesselwasser und häufigeres Abblasen; auch durch Phosphatbehandlung des Kesselwassers bzw. durch die dadurch bedingte Ausfällung der Resthärte wird die Möglichkeit zur Bildung von Silicatkesselstein vermindert (LIEBKNECHT, *B.* **1931**, 11).

Thermische und thermisch-chemische Reinigungsverfahren.

Die thermischen Verfahren bezwecken eine Enthärtung des Wassers durch alleinige Erwärmung ohne Verdampfung; hierdurch kann nur die Carbonathärte bis auf eine geringe Resthärte entfernt werden. Bei größerem Magnesiagehalt kann auch die Carbonathärte wegen der verhältnismäßig hohen Löslichkeit des Magnesiumcarbonats nur zum Teil entfernt werden. In diesem Falle wie auch bei Anwesenheit von Nichtcarbonathärte muß noch Natriumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat hinzugesetzt werden. Abb. 91 zeigt den nach diesem Verfahren arbeitenden Plattenkocher der MASCHINENBAU A.-G. BALCKE, Bochum. Das Rohwasser tritt unmittelbar mit dem Heizdampf ein, wird im vorderen Kocherteil plötzlich auf 100° erhitzt und zwangläufig durch die Plattenelemente geführt. An diesen setzen sich die Carbonate zum Teil als Stein ab, während ein anderer Teil als Schlamm sich in den Trichtern ansammelt und von dort abgelassen werden kann. Die Temperatur wird durch das Dunstabzugsventil eingestellt. Die Plattenelemente sind zu Bündeln vereinigt und leicht herausnehmbar. Der Stein läßt sich sehr leicht durch Abklopfen entfernen. Infolge der elastisch gefaßten Plattenelemente springt der Stein beim Anklopfen in großen Platten ab. Das herausgezogene Plattenelement (in der Abbildung rechts) zeigt den keulenartig abgesetzten Stein; besonders stark sind die Ansätze an den gebogenen oberen Plattenenden. Die Kocher werden so groß ausgebildet, daß eine Reinigung der Platten nur in Zeiträumen von 3–4 Monaten zu erfolgen hat, wobei der Kesselstein auf 15–30 *mm* Stärke anwachsen kann, ohne die Funktion des Reinigers zu beeinträchtigen. Die Kocher sind noch mit Temperaturreglern ausgestattet, die ganz automatisch stets die gleiche Kochtemperatur halten. Bei sinkender Temperatur läßt der Regler selbsttätig Frischdampf nachströmen und schließt bei richtiger Temperatur die Hilfsdampfleitung ab. Aus dem Plattenkocher gelangt das Wasser in die unter Gasschutz stehenden Speisewasserbehälter, die im unteren Teil als Schlammabsitzbecken konisch ausgebaut sind.

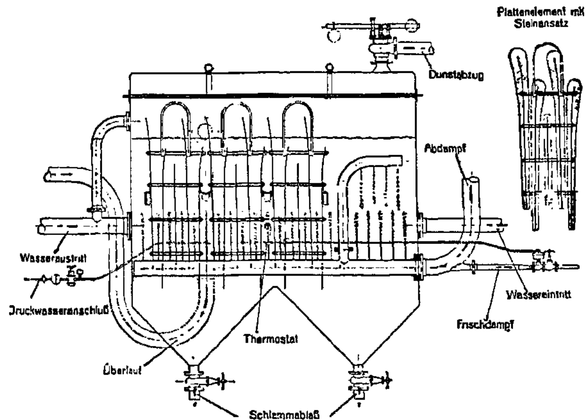


Abb. 91. Plattenkocher der MASCHINENBAU A.-G. BALCKE, Bochum.

Die Abscheidung der Härtebildner wird stark beeinflußt durch die Gegenwart organischer Kolloide, wie Tannin-, Lein- und anderer Pflanzenextrakte, Gelatine u. s. w. Diese seit langen Jahren mit oder ohne Zusatz von mehr oder

weniger Ätznatron, Soda und anderen anorganischen Salzen trotz völliger Verwerfung durch die Revisionsvereine (s. Bericht von G. ECKERMANN, S. 586) angewandten Kesselsteingegenmittel haben nach den neueren Arbeiten von SAUER und FISCHLER (Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselsteinverhütung. *Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 1176) sowie SAUER (Vom Wasser **2**, 139 [1928]) tatsächlich die Eigenschaft, die Ausbildung eines Kesselsteins zu verhindern. Die Härtebildner werden zum Teil in kolloidaler Form in Lösung gehalten, zum Teil bilden sie einen feinkörnigen, stets Anteile des organischen Kolloids enthaltenden Niederschlag. Es kann sonach heute nicht mehr bestritten werden, daß man bei kleinen, wenig beanspruchten Kesseln auch mit Kesselsteingegenmitteln die Steingefahr beseitigen kann. Wegen der außerordentlich hohen Schlammengen und der durch diese und die hereingebrachten organischen Substanzen stark vermehrten Neigung zum Schäumen wird es aber stets als Richtlinie gelten, die Härtebildner vor dem Kessel zur Ausscheidung zu bringen.

Entsalzen des Wassers durch Verdampfer. Die Verwendung von destilliertem Wasser als Zusatzwasser findet bei Kraftwerken eine immer weitergehende Verbreitung. Das Verdampfen von Wasser ist aber eine kostspielige Sache und hat nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die aufgewendete Wärme in irgend einer Weise wieder nutzbar gemacht werden kann. Dies geschieht im allgemeinen beim Verdampfen von Zusatzspeisewasser in der Weise, daß man den im Verdampfer erzeugten Dampf durch das Kesselspeisewasser in einem Oberflächen- oder Mischvorwärmer niederschlägt oder unter Zuhilfenahme von Mischdüsen ihn direkt in das Speisewasser ableitet. Das Verdampfen selbst kann bei Unter- oder Überdruck stattfinden. Wird bei Unterdruck gearbeitet, so hat der erzeugte Dampf nur eine geringe Temperatur. Die Abgabe der Dampfwärme an das Kesselspeisewasser muß in einem Oberflächenvorwärmer erfolgen, der vom Kesselspeisewasser durchflossen wird. Da aber der Unterschied zwischen Verdampferdampf und dem aus dem Oberflächenvorwärmer kommenden Speisewasser nicht sehr groß sein wird, kann die Leistung einer bei Unterdruck arbeitenden Anlage im Verhältnis zur Gesamtspeisewassermenge nicht groß sein; es werden unter Umständen nicht alle Speisewasserverluste (bei Turbinenkraftwerken 4—5% der erzeugten Dampfmenge) gedeckt werden können.

Wird im Verdampfer mit Überdruck gearbeitet, so hat man in der Bemessung der Verdampferleistung einen bedeutend weiteren Spielraum und kann bis zu 15%

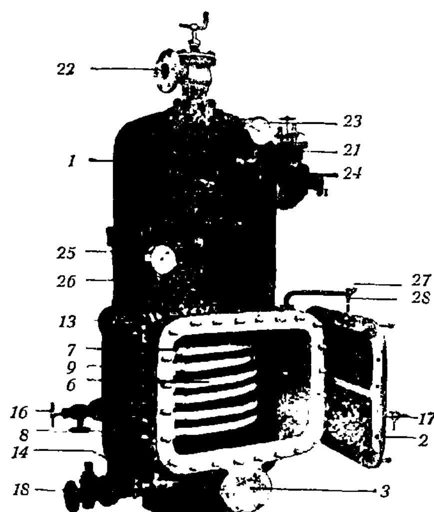


Abb. 92. Verdampfer, Bauart Atlas der ATLAS-WERKE A.-G., Bremen.

1 Verdampfergehäuse;
2 Tür zur Entfernung der Heizschlangen;
3 Handloch zur Reinigung des Gehäuses;
6 Heizschlangen;
7 Dampfeinlaßkupplungen für Heizschlangen;
8 Entwässerungskupplungen für Heizschlangen;
9 Kapselmutter zu *7* und *8*;
13 Einlaßventil für Heizdampf;
14 Entwässerungsventil der Heizschlangen;
16 Laugenventil;
17 Hahn zum Salzmesser;
18 Ausblasehahn;
21 Sicherheitsventil;
22 Auslaßventil für den erzeugten Dampf;
23 Manometer für den erzeugten Dampf im Gehäuse;
24 Hahn zum Manometer;
25 Druckmanometer für Heizdampf;
26 Hahn zum Druckmanometer;
27 Ausleger zum Ausschwingen der Tür;
28 Augbolzen zum Anschlagen der Tür.

der Speisewassermenge als Zusatzwasser durch die Verdampfanlage gewinnen. Als Heizquelle wird teils Frischdampf, teils Abdampf von 0,5 oder mehr *Atm.* Überdruck verwendet. In vorbeschriebener Weise arbeiten die Destillierapparate der ATLAS-WERKE A.-G., Bremen.

Ein solcher Verdampfer besteht in der Regel (Abb. 92) aus einem gußeisernen Gehäuse, in dessen unterem Teil die Heizfläche durch eine Anzahl kupferner oder stählerner Heizschlangen (letztere bei überhitztem Dampf) gebildet wird. Die Heizschlangen sind mit einem Ende in der auf der einen Seite des Gehäuses angegossenen Heizdampfkammer, mit dem anderen Ende in der danebenliegenden Abdampfkammer mit besonderen Kupplungsstücken befestigt. Die Kupplungen werden durch außenliegende Kapselmuttern angezogen und gedichtet. Die oberen Heizschlangen sind nämlich parallelgeschaltet, erhalten also alle zugleich Dampf, während die untere Schlange das Heizdampfkondensat der oberen abführt. Der durch die Heizschlangen strömende Dampf erhitzt das im Gehäuse befindliche Wasser so stark, daß es verdampft. Der erzeugte Dampf wird nach dem Hauptkondensator oder einem Hilfskondensator abgeleitet, dort niedergeschlagen und so dem Kesselspeisewasser zugeführt oder, um die Wärme nicht zu verlieren, unmittelbar durch Mischdüsen ins Speisewasser geleitet. Im Dampfraum des Gehäuses ist eine Stoßplatte eingebaut, die ein Mitreißen von Wasser nach dem Dampfauslaßventil verhindert.

Das Heizdampfkondensat leitet man am besten durch einen Kondensatkühler in den Kesselspeisewasserbehälter. Der Verdampfer wird in der Regel durch eine Pumpe gespeist, deren Fördermenge regulierbar sein muß, am zweckmäßigsten unter Einschaltung eines am Verdampfer angebrachten Speisewasserreglers. Es ist auch angängig, von einem Hochbehälter aus das Wasser in den Verdampfer unter Druck einlaufen zu lassen; ein automatischer Speisewasserregler ist dann unbedingt zu empfehlen.

Um die Wirtschaftlichkeit dieser Destillieranlagen möglichst groß zu gestalten, werden mehrere solcher Verdampferelemente hintereinandergeschaltet. Der erste Verdampfer wird mit Frischdampf beheizt, während die nächstfolgenden Elemente durch den Brüden des vorhergehenden angewärmt werden. Der im letzten Verdampfer gebildete Dampf wird in einem besonderen Kondensator niedergeschlagen und in diesem zum Vorwärmen des zu verdampfenden Rohwassers verwendet. Die Apparate arbeiten in den einzelnen Stufen mit sehr geringem Temperaturgefälle von 4—10°. Pro *t* Destillat rechnet man mit etwa 50 m^2 Heizfläche und 230—275 *kg* Frischdampf. Beispielsweise rechnet man für 1 *kg* Frischdampf von 12—15 *Atm.* bei etwa 0,25 *Atm.* Mischüberdruck 3,25 *l*, bei 0,3 *Atm.* Mischüberdruck 2,9 *l* und bei 0,35 *Atm.* 2,66 *l* Nettodestillat von 100°. Ob die Herstellung von 100grädigem Kesselspeisewasser auf diesem Wege stets wirtschaftlich sein wird, mag im Hinblick auf eine möglichst günstige Ausnutzung der Rauchgasabwärme dahingestellt bleiben. Jedenfalls sollte aber das Speisewasser, schon um das lästige Schwitzen der Rauchgasvorwärmer zu vermeiden, mit 40—45° in diesen eintreten.

Auf die gleiche Weise wird das destillierte Wasser gewonnen, das nach den Bedingungen des *D. A. B.* 5 nicht mehr als 1 *mg* Abdampfrückstand in 100 cm^3 enthalten darf.

Einstufige Wasserdestillierapparate benötigen für 1 *kg* destilliertes Wasser etwa 1,1 *kg* Heizdampf; um die Dampf- bzw. Kohlenkosten zu senken, verwendet man 2-, 3-, 4- und mehrstufige Apparate (Bd. I, 17ff.). Ein vierstufiger Wasserdestillierapparat für Stundenleistung bis 10.000 *l* benötigt etwa 0,32 *kg* Heizdampf oder 0,04 *kg* Steinkohle für 1 *kg* destilliertes Wasser. — Beheizung kleinerer Apparate bis 200 *l* Stundenleistung erfolgt mit Kohle, Gas oder elektrischem Strom, größere Apparate werden mit Abdampf oder Frischdampf von möglichst 2—6 *atü*, je nach der Stufenzahl, geheizt. — Die Apparategehäuse werden aus Eisen oder Kupfer angefertigt; die Verdampfungs- und die Kühlschlangen (s. Bd. I, S. 2, Abb. 2) aus Kupfer, welche verzinnt sind, ausnahmsweise aus Aluminium, Nickel oder Silber. — Versuchsergebnisse mit Beschreibung einiger Apparate brachte H. SCHRÖDER, Die Schaumabscheider. Leipzig 1918, S. 28, 104.

Entgasung des Wassers.

Auf die Notwendigkeit der Entgasung wurde im Abschnitt Korrosion (S. 318) wiederholt hingewiesen; dort sind auch die Verfahren zur Entfernung der Kohlensäure beschrieben.

Zur Sauerstoffentfernung werden teils physikalische, teils chemische Verfahren angewandt. So erfolgt eine sehr weitgehende Entfernung von Sauerstoff, wenn Wasser auf eine nahe dem Siedepunkt befindliche Temperatur, etwa durch Zuführung von Dampf in einem nach dem Gegenstromprinzip gebauten Rieseler, erhitzt wird. Durch entsprechend hohes Vakuum kann die Entgasung bei einem tiefer liegenden Siedepunkt mit gleich gutem Erfolge durchgeführt werden. Ist eine Erwärmung des Wassers nicht gestattet oder nicht durchführbar, dann kann die Entgasung auch kalt geschehen, führt dann aber, wie oben bereits gesagt worden ist, nicht immer zu dem gewünschten Erfolge.

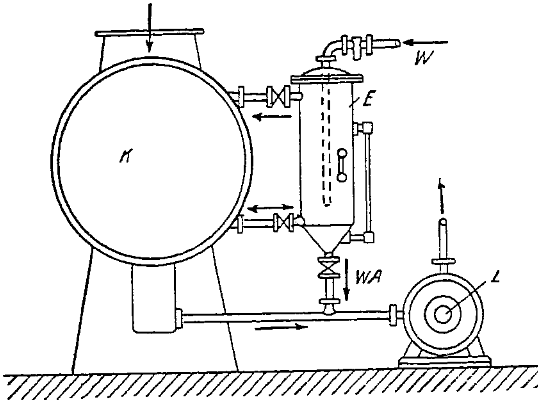


Abb. 93. Apparat zur Wasserentgasung der MASCHINENBAU A.-G. BALCKE, Bochum.

Abb. 93 zeigt eine Apparatur zur kalten Entgasung von der MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Bochum. Das Rohwasser tritt bei *W* durch ein Feinfilter in den Entgaser *E* ein, der unter Kondensatorspannung steht. Das Gas wird durch das hohe Spannungsgefälle frei und durch die Kondensatorluftpumpe *L* abgesaugt. Der Wasseraustritt erfolgt bei *WA*.

Warme Entgasung erfolgt auch bei dem Verfahren der PERMUTIT A. G., Berlin, nach *D. R. P.* 388 128 (Abb. 94). Das Wasser befindet sich beispielsweise bei 60° und 0,2 *Atm.* dauernd im Entgaser *A* im Siedezustande. Eine Vakuumpumpe saugt die freigewordenen Gase nebst den Brüden durch einen Wärmeaustauscher *B* ab, während das völlig entgaste Wasser aus dem Entgaser unmittelbar von der Kesselspeisepumpe in die Kessel gefördert wird. Eine besondere Speicherung nebst Gasschutz ist also bei dieser Anlage nicht erforderlich.

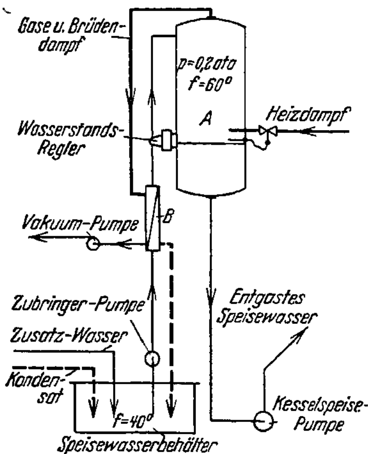


Abb. 94. Entgasung mit Erwärmung des Wassers für ölfreien Heizdampf der PERMUTIT A. G., Berlin.

Abb. 95 zeigt eine Anlage der MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Bochum, zur Entgasung des Kesselspeisewassers durch Abdampf und eine Gasschutzeinrichtung für den Speisewasserbehälter.

Eine Gasschutzanlage besteht im wesentlichen aus einem Kesselspeisewasserbehälter besonderer Konstruktion, welcher mit dem Dampfpolster und dem Oxydationsfilter sowie dem selbsttätig arbeitenden Sicherheitsabzugsventil versehen ist. Bei der dargestellten Anlage fließt das nach dem warmen Verfahren entgaste Wasser dem unter Gasschutz stehenden Speisewasserbehälter zu, um von hier aus mit Gefälle nach der Speisepumpe zu gelangen. Der Behälter ist luftdicht verschlossen, und über dem Wasserspiegel lagert ein Dampfpolster oder ein Stickstoffpolster. Beide Polster stehen unter einem Druck von nur wenigen *cm* Wassersäule und verfolgen den Zweck, den Luftzutritt von außen zu verhindern. Bei sinkendem Wasserspiegel folgt das Schutzpolster durch Expansion und durch Nachströmen neuen Dampfes

oder Stickstoffs. Bei steigendem Wasserspiegel entweicht der überschüssige Polsterstoff aus einem Überdruckventil selbständig ins Freie. Als Sicherheitsorgan gegen Unterdruck ist der Behälter noch mit einem Oxydationsfilter versehen, welches durch ein selbsttätig wirkendes Unterdruckventil vom Behälterinnern getrennt ist. Bei Versagen des Schutzpolsters oder bei plötzlich stark abfallendem Wasserspiegel im Behälter kann möglicherweise ein Unterdruck im Gasschutzbehälter entstehen, wodurch dieser leicht ernstlich beschädigt werden könnte. Das Unterdruckventil öffnet sich in solchen Fällen selbsttätig und läßt nun durch das Oxydationsfilter atmosphärische Luft in den Behälter eintreten. Diese eintretende Luft wird aber beim Durchfluß durch das Filter von Sauerstoff und Kohlendioxyd befreit, so daß nur neutrale Luft mit dem gasfreien Speisewasser in Berührung kommt.

Ein weiteres physikalisches Verfahren, das auf der Herabsetzung des Partialdruckes beruht, ist jenes der STICKSTOFFWERKE A. G., Knapsack. Beim Hindurchleiten von Stickstoff durch Wasser wird Sauerstoff vollständig entfernt.

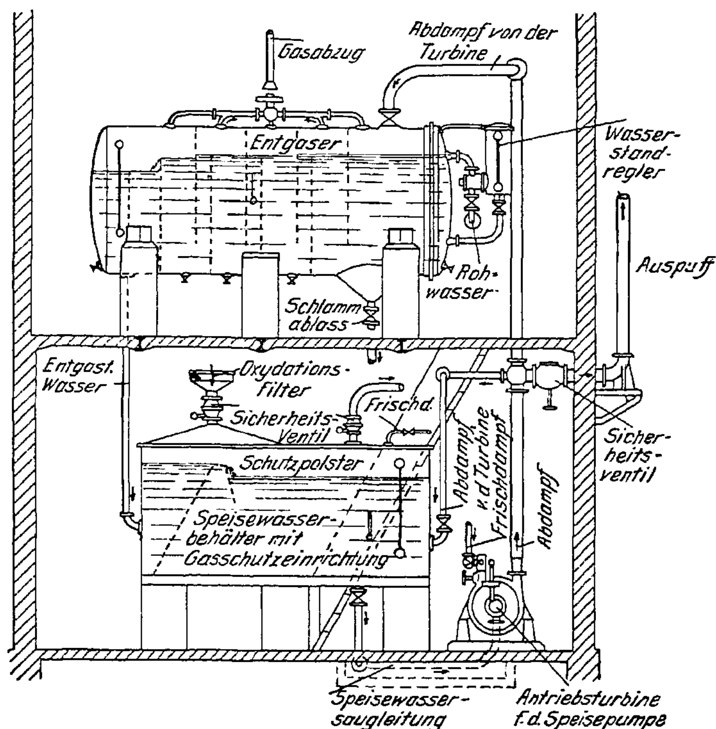


Abb. 95. Kesselspeisewasser-Entgasungsanlage mit Gasschutzeinrichtung für den Speisewasserbehälter (warmes Verfahren) der MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Bochum.

Die chemischen Verfahren zur Sauerstoffentfernung beruhen auf der Bindung des Sauerstoffs. Am naheliegendsten ist es wohl, den Sauerstoff bereits vor Eintritt in das Kesselsystem auf Eisen einwirken zu lassen. Durch den entstehenden Rost wird die wirksame Oberfläche verkleinert, so daß die Eisenspanfilter in ihrer Leistung bald nachlassen. Daher werden die Filter so gebaut, daß die in Körben befindlichen Eisenspäne leicht ausgewechselt werden können. Der Verbrauch an Eisen ist im Vergleich zur entfernten Sauerstoffmenge außerordentlich groß, so daß nur die Wässer mit geringem Sauerstoffgehalt nach diesem Verfahren behandelt werden sollten.

Sauerstoff kann ferner nach dem Vorschlage von GANSSEN durch reduzierende Substanzen, wie Natriumsulfit oder schweflige Säure (bei alkalischen Wässern), entfernt werden. Da 16 *g* Sauerstoff 252,18 *g* $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ benötigen, dürfte die so entstehende Salzanreicherung nicht immer erwünscht sein. Mit Vorteil kann Natriumsulfit dort angewendet werden, wo ein Natriumsulfatzusatz auf Grund des Verhältnisses Natriumcarbonat:Natriumsulfat notwendig wäre. Die Entfernung des Sauerstoffs durch Natriumsulfit beseitigt nach GROECK nicht nur die Korrosionen, sondern auch die Bildung von Wasserstein in Warmwasserversorgungs- und Heizungsanlagen (Wasserstein im heißen und kalten Wasser. *Gesundheitsing.* **1927**, H. 7).

Elektroschutz. Im Kapitel Korrosion wurde bereits darauf hingewiesen (S. 320), daß die Korrosion mit der Entstehung elektrischer Ströme verbunden ist und nach dem CUMBERLAND-Verfahren durch einen gleich großen, entgegengesetzt gerichteten

Strom verhindert werden kann. Als Anoden werden bei dem Verfahren, wie es z. B. die SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE, Berlin, ausführen, isoliert eingeführte eiserne Stangen oder Rohre verwendet, während der Kessel oder Kondensator selbst Kathode ist. Je m^2 sind 0,02—0,04 *Amp.* bei einer Spannung von 20—30 *V* erforderlich; der Energieverbrauch beträgt etwa 1—1,5 W/m^2 Oberfläche. Bei Stromdurchfluß werden die eisernen Anoden angegriffen und an der Kathode, den Kesselwänden, gasförmiger Wasserstoff ausgeschieden. Hierdurch soll das Festsetzen von Stein an der Kesselwandung verhindert bzw. erschwert werden. Die Härtebildner scheiden sich dann als Schlamm aus, so daß bei Kesseln geringer Verdampfungsleistung und bei häufigem Abschlämmen ein zufriedenstellender Zustand der Kessel erreicht werden kann. Bei Hochleistungskesseln ist wegen der großen Schlammengen eine vorherige Enthärtung des Wassers unerläßlich. Aber auch bei minderbeanspruchten Kesseln führt das elektrolytische Verfahren nicht immer zu einem günstigen Ergebnis (MANZ, Der Elektrolytschutz. Wärme **1924**, H. 28/9) hinsichtlich der Kesselsteinverhütung. Dies gilt insbesondere für das Verfahren von RENGER-FUHRMANN, welche die Anode nicht isoliert in den Kessel einführen, sondern in den Speisewasserbehälter verlegen. Auch bei dem sog. „Stromlosverfahren" von K. SCHNETZER, Aussig, konnten nur teilweise Erfolge erzielt werden. Bei letzterem Verfahren wird ein außerordentlich schwacher Gleichstrom unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers angewandt, so daß eine Elektrolyse nicht stattfinden kann. Der zu schützende Kessel wird mit dem Minuspol eines Gleichstromdynamo verbunden, während der Pluspol isoliert ist (POTHMANN, Entwicklung der elektrischen Kesselsteinverhütungsverfahren. Speisewasserpflege, S. 70; REUTLINGER, Verbreitung des Stromlosverfahrens und bisherige Betriebserfahrungen, ebenda S. 72 und SCHÖNE, Betriebserfahrungen mit dem Stromlosverfahren, ebenda S. 76).

Soweit es sich um die Verhinderung von Korrosionen handelt, kann mit dem elektrischen Verfahren das erstrebte Ziel sicher erreicht werden; die Verhinderung der Kesselsteinbildung ist unsicher, da noch nicht klar erkannt ist, von welchen Bedingungen der Erfolg abhängt (s. auch das Referat in „Wärme" **1929**, 530, Elektrochemische Verhinderung der Korrosion in Lokomotivkesseln).

Reinigung des Kühlwassers. Bei der Reinigung des Kühlwassers handelt es sich — wenn von der Verschmutzung durch Suspensionen u. s. w. abgesehen wird, die durch Klärung und Filtration zu beseitigen wären — um die Entfernung der Carbonathärte. Diese wird entweder ausgeschieden oder durch Säurezusatz in bleibende Härte umgewandelt. Die Ausscheidung der Carbonathärte geschieht durch Kalkwasserzusatz in Anlagen, die bis auf die fehlende Sodadosierung den auf S. 344 beschriebenen Kalk-Soda-Anlagen entsprechen. Die Reinigung geschieht kalt und führt im besten Falle zu einer Carbonathärte von etwa 2,5 deutschen Graden. Beim Kühlwasserkreislauf findet eine sehr schnelle Anreicherung an Salzen und damit auch der Carbonathärte statt, so daß man diese durch häufiges Ablassen eines Teils des Wassers niedrig halten muß, wenn man Ablagerungen aus dem Wasser verhindern will. Bei dieser Vorsichtsmaßregel dürfte eine schädliche Anreicherung der Nichtcarbonathärte in den meisten Fällen ebenfalls ausgeschlossen sein.

Trotz einwandfreier Reinigung und genügender Kühlwassererneuerung kommt es häufig in den Kondensatorrohren zu schleimigen, schwärzlichen Ablagerungen. Diese zum großen Teil auf Algen zurückzuführenden Ablagerungen können durch Zusatz von Kupfervitriol im Verhältnis von 1 : 1 000 000 oder auch durch Chlorung des Wassers beseitigt werden.

Die Umwandlung der Carbonathärte in Nichtcarbonathärte erfolgt nach dem Verfahren von A. BOMSEL, Brüssel, durch Säurezusatz, u. zw. meist Salzsäure nach der Formel: $Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$. Die Umsetzung geht also nach rein stöchiometrischen Gesetzen vor sich, weshalb die in Deutschland durch die Herstellerin dieser Anlagen (MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Bochum) verbreitete Be-

zeichnung Impfverfahren nicht berechtigt ist. Der Vorteil des Säurezusatzverfahrens ist in der Bildung leicht löslicher, selbst bei hoher Konzentration nicht ausfallender Salze zu erblicken. Da aber die Carbonathärte wegen der Gefahr sauren Wassers nie ganz beseitigt werden darf, stellt sich auch bei diesem Verfahren die Notwendigkeit heraus, das Kühlwasser von Zeit zu Zeit zu erneuern. Dieses Verfahren ist hinsichtlich der Chemikalien weit teurer als die Reinigung mit Kalk, da für 1 Mol $Ca(HCO_3)_2$ 2 Mole HCl, hingegen nur 1 Mol des weit billigeren CaO erforderlich sind.

Analyse (vgl. KLUT, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 6. Aufl. Berlin 1931).

Bestimmung der Reaktion. Die Reaktion wird durch Bestimmung der Wasserstoffexponenten ermittelt (s. Bd. VIII, 253). In einfacher Weise und mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 kann dies mit dem *Merck*schen Universalindicator wie folgt geschehen: Etwa 10 cm^3 Wasser werden vorsichtig in ein Porzellanschälchen gefüllt, mit 2 Tropfen Universalindicator versetzt und die entstandene Färbung mit einer von *Merck* gelieferten Farbenskala verglichen. Genauer kann die Reaktion mit Hilfe der Indicatordauerreihen nach MICHAELIS, der Indicatorfolie nach WULFF oder nach dem elektrometrischem Verfahren bestimmt werden.

Bezüglich der Phenolphthalein- und Methylorangealkalität (Abkürzung *PH* und *MO*) wird auf S. 346 verwiesen. Ohne Berücksichtigung etwaiger Härte würde sich der Gehalt an $NaOH$ und Na_2CO_3 wie folgt berechnen:

$2\,PH - MO$ = Ätznatron bzw. in mg/l: $(2\,PH - MO)\,40$; $2\,MO - PH$ = Soda bzw. in mg/l: $(2\,MO - PH)\,106$.

Die Natronzahl in Kesselwässern berechnet sich nach folgender Formel:

$mg\,NaOH + \frac{mg\,Na_2CO_3}{4,5}$, oder in deutschen Graden: Grad Ätznatron + 0,28 · Grad Soda soll mindestens 28° sein.

Carbonathärte wird in folgender Weise ermittelt: 100 cm^3 Wasser werden in einer weißen Porzellanschale mit 2 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) versetzt und in der Kälte unter Umrühren mit einem Glasstab mit $^n/_{10}$-HCl bis zum Farbenumschlag (Gelb in Orange) titriert. Die hierbei verbrauchten cm^3 $^n/_{10}$-HCl, mit 2,8 multipliziert, ergeben die Grade Carbonathärte oder Alkalinität (s. S. 318). Das gebundene Kohlendioxyd = Hälfte des Bicarbonatkohlendioxyds findet man durch Multiplikation der pro 100 cm^3 Wasser verbrauchten cm^3 $^n/_{10}$-HCl mit dem Faktor 22 oder durch Multiplikation der Carbonathärte mit 7,86.

Bestimmung der freien Kohlensäure (nach TILLMANS). Bleibt das Wasser auf Zusatz von Phenolphthalein farblos, so ist es entweder neutral oder durch Gegenwart von Kohlendioxyd oder Mineralsäure sauer. Zur Bestimmung des freien Kohlendioxyds werden 200 cm^3 Wasser vorsichtig in einen Glaskolben abgehebert, 0,5 cm^3 Phenolphthaleinlösung (1 : 1000) zugefügt und hierauf mit $^n/_{10}$-Lauge in kleinen Portionen bis zur deutlichen und mindestens 3' bestehenden Rosafärbung versetzt (Kolben auf weißer Unterlage). Durch Multiplikation der verbrauchten Lauge mit 22 erhält man die mg/l an Kohlendioxyd. Wässer mit mehr als 10° Carbonathärte müssen vor der Bestimmung mit neutralem, destilliertem Wasser auf 10 bzw. weniger Grade Carbonathärte in vorsichtiger Weise verdünnt werden. Betreffs Herstellung des neutralen Wassers s. unten; Wässer, die freie Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w.) enthalten, besitzen keine Carbonathärte und zeigen auch nach längerem Eindampfen in der Platinschale saure Reaktion, während Kohlendioxyd sich beim Kochen verflüchtigen würde.

Agressive Kohlensäure. Nach TILLMANS (*Gesundheitsing.* 1912, 669) benötigt jedes bicarbonathaltige Wasser zur Lösung der Bicarbonate einen bestimmten Gehalt an freier Kohlensäure, die kohlensaures Calcium nicht weiter zu lösen vermag. Darüber hinaus im Wasser enthaltene Kohlensäuremengen wirken auf Mörtel, Blei, Eisen u. s. w. lösend. Die zugehörige Kohlensäure kann der folgenden Zahlentafel, der auf S. 316 mitgeteilten Formel oder dem Diagramm in Abb. 79 entnommen werden:

Carbonathärte	Zugehörige CO_2	Carbonathärte	Zugehörige CO_2
1,26°	0,00 mg/l	13,86°	35,0 mg/l
2,52°	0,5 „	15,12°	47,0 „
3,78°	1,0 „	16,38°	61,0 „
5,04°	1,75 „	17,64°	76,4 „
6,30°	3,0 „	18,90°	93,5 „
7,36°	4,8 „	20,16°	112,5 „
8,82°	7,5 „	21,42°	132,9 „
10,08°	11,5 „	22,68°	154,5 „
11,34°	17,2 „	23,94°	176,6 „
12,60°	25,0 „	25,20°	199,5 „

Bestimmung der Härte (Gesamthärte). 1. $^n/_{20}$-glycerin-alkoholische Kaliumpalmitatlösung nach BLACHER. Diese soll klar und nicht ausgeflockt sein. Vor dem Gebrauch ist die Lösung umzuschütteln.

2. Destilliertes und bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiertes Wasser. Zu 1 l destilliertem Wasser gibt man 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 : 100) und hierauf tropfenweise $^n/_{10}$-Kalilauge bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung.

100 cm^3 des ev. filtrierten Wassers werden in dem graduierten Mischzylinder mit 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 : 100) versetzt, hierauf tropfenweise unter Umschwenken mit $^n/_{10}$-Lauge bis

zur Rosafärbung abgestumpft, diese mit 1 Tropfen $^n/_{10}$-Salzsäure weggenommen uud nunmehr cm^3-weise die Palmitatlösung unter Umschwenken zugesetzt. Die Lösung verfärbt sich, wird erst opalisierend, dann milchig, je nach dem Härtegrad, um gegen Schluß der Reaktion einen bläulich-violetten Ton anzunehmen. Man setzt nun $^1/_{10}$-cm^3weise weiter Seifenlösung zu, bis die Lösung rosarot erscheint. In den meisten Fällen tritt in diesem Augenblick – aber nicht immer – beim Schütteln auch mehr oder minder starke, also noch nicht haltbare Schaumbildung auf, ein Beweis, daß die Reaktion zu Ende ist. Die verbrauchten cm^3 Seifenlösung, mit 1,4 multipliziert, ergeben die deutschen Gesamthärtegrade. Bei hohen Härtegraden und Gegenwart von Natriumsalzen ist Verdünnung mit dem obenerwähnten destillierten Wasser erforderlich.

Kalk- und Magnesiabestimmung. Zur quantitativen Bestimmung des Kalkes versetzt man 100 cm^3 des ev. blank filtrierten Wassers mit 2 cm^3 10%iger Essigsäure und einer kleinen Messerspitze Ammoniumchlorid, erhitzt bis zum schwachen Sieden und fällt durch Zugabe von etwa 15 cm^3 4%iger heißer Ammonoxalatlösung den Kalk des Wassers in der Hitze als Calciumoxalat aus, filtriert den Oxalatniederschlag auf einem quantitativen Filter ab und wäscht mit heißem destillierten Wasser nach, bis im Filtrat nach Zugabe von etwas Chlorcalciumlösung keine Oxalsäure mehr nachzuweisen ist. Das Filter wird nun über einem 400 cm^3 fassenden Becherglas vorsichtig mit einem spitzen Glasstab durchstoßen, der Niederschlag mit heißem Wasser heruntergespült und mit 15–20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 2 Tl. Wasser) übergossen. Hierbei löst sich der Niederschlag von oxalsaurem Calcium auf; das Filter wird mit etwa 200 cm^3 heißem Wasser gründlich nachgewaschen, die Flüssigkeit auf etwa 60–70° erhitzt und der heißen Lösung in kleinen Portionen $^n/_{10}$-Kaliumpermanganatlösung unter Rühren bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zugegeben. Die verbrauchten cm^3 Permanganatlösung, mit 28 multipliziert, ergeben die *mg CaO* pro *l* Wasser. Aus dem ermittelten Wert ergeben sich durch Dividieren durch 10 direkt die deutschen Härtegrade. Zieht man diese von der gefundenen (und in deutschen Härtegraden ausgedrückten) Gesamthärte des Wassers ab, so erhält man durch Dividieren des Differenzbetrages durch 0,14 den Magnesiawert, in *mg* pro *l* ausgedrückt.

Bemerkung. Infolge Eigentümlichkeit der Reaktion verschwindet die Rosafärbung nach dem ersten Permanganatzusatz erst nach $^1/_2$–1′ bei häufigerem Umrühren mit dem Glasstab. Das weiterhin zugesetzte Permanganat wird rasch verbraucht bis zum Schluß der Reaktion. Verunreinigte, durch Ton und Eisen getrübte Wässer werden vor der Ausfällung des Kalkes mit Salmiak versetzt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und nunmehr die Verunreinigungen mit Ammoniakwasser gefällt. In der blank filtrierten Lösung wird hierauf der Kalk wie oben bestimmt. In dem ursprünglichen Filtrat vom Calciumoxalatniederschlag befindet sich die Magnesia, die ev. durch Zugabe von Ammoniak und Natriumphosphatlösung als feiner, allmählich auftretender krystallinischer Niederschlag nachgewiesen werden kann.

Bestimmung des gelösten Sauerstoffs (KLUT, l. c). Für die WINKLERsche Sauerstoffbestimmung sind erforderlich: 1. Jodkaliumhaltige Natronlauge. 1,0 Tl. chemisch reines Ätznatron wird in 2,0 Tl. Wasser gelöst. In der erkalteten Lauge löst man 0,5 Tl. Kaliumjodid. Eine Probe, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, darf nur wenig Kohlendioxydentwicklung geben und Stärkelösung nicht sogleich bläuen. 2. Manganchlorürlösung. Man löst 10 *g* reines kryst. Manganchlorür in 20 cm^3 Wasser auf. Das Manganchlorür muß eisenfrei sein. Aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung scheide es höchstens Spuren von Jod ab. 3. Die Säure muß chlor- und eisenfrei sein. 4. Die zur Verwendung gelangende $^n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung bereite man sich möglichst frisch durch Verdünnen einer $^n/_{10}$-Lösung. Letztere ist bedeutend haltbarer und in braunen Flaschen besser zur Aufbewahrung geeignet. 5. Frisch bereitete Stärkelösung. 5 *g* lösliche Stärke werden in 1 *l* destillierten heißen Wassers gelöst. 6. Sauerstoffflasche von etwa 250 cm^3. 7. Metallklammern. Diese sollen ein Abspringen des Stöpsels während des Versuches verhindern. 8. 2 Sauerstoffpipetten. Langstielige Kugelpipetten von 3 cm^3 Inhalt, eine für Ätznatron, die andere für Manganchlorür. 9. Eine Kugelpipette von 5 cm^3 Inhalt für Salzsäure.

Die Probeentnahme und die Einleitung der Untersuchung haben mit der größten Vorsicht zu geschehen, da z. B. schon jede im Glase zurückgebliebene Luftblase die quantitative Bestimmung ohne weiteres beeinträchtigt. Um aus Leitungen Wasser für die Sauerstoffbestimmung zu entnehmen, muß daher die aufgegebene Vorschrift genau beachtet werden; bei heißen Wässern ist ein Kühler zwischenzuschalten, damit die Wassertemperatur auf höchstens 30° erniedrigt wird.

Ausführung der Sauerstoffbestimmung. In die nach Vorschrift eingefüllten Wasserproben werden gleich nach der Entnahme mit Hilfe der Sauerstoffpipetten zunächst 3 cm^3 kaliumjodidhaltige Natronlauge gebracht. Man läßt die Lauge möglichst tief – also in der Nähe des Bodens des Glasgefäßes – auslaufen. In derselben Weise läßt man darauf sofort 3 cm^3 Manganchlorürlösung zufließen, ungeachtet des Überlaufens von Wasser aus dem Gefäß. Jetzt verschließt man behutsam mit dem Glasstopfen die Flasche unter Vermeidung des Eintritts von Luftblasen. Durch das Aufsetzen des Stopfens tritt abermals seitlich aus dem Halse der Flasche Flüssigkeit aus. Nun sichert man den Stopfen durch Aufsetzen des Metallbügels und schüttelt gut um. Man läßt 1–2^h lang, vor Licht geschützt, absetzen und fügt darauf 5 cm^3 *konz.* Salzsäure hinzu. Man setzt hierauf vorsichtig den Stopfen auf, so daß wieder seitlich Wasser austreten kann, sichert ihn mit dem Bügel und mischt durch häufiges Umschwenken. Der Niederschlag löst sich meist leicht, ev. müßte noch etwas Salzsäure hinzugefügt werden. Je nach der Menge des ausgeschiedenen freien Jods färbt sich die Flüssigkeit gelb bis braun. Nach erfolgter Auflösung bringt man den Inhalt des Gefäßes durch Nachspülen mit destilliertem Wasser quantitativ in einen ERLENMEYER-Kolben und titriert mit $^n/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung über einer weißen Unterlage das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von 3 cm^3 Stärkelösung als Indicator bis farblos. Da während der Bestimmung das Kaliumjodid selbst sich etwas in der sauren Lösung zersetzt und dementsprechend unter Umständen ein Mehrverbrauch an Thiosulfat eintreten würde, so ist zu empfehlen, die Bestimmung zu wiederholen und die im Vor-

versuch ermittelte Menge Thiosulfat, um etwa $1\,^1/_2\,cm^3$ verringert, auf einmal unter Umschütteln zuzusetzen und erst hierauf tropfenweise zu Ende zu titrieren.

1 cm^3 $^n/_{100}$-Thiosulfatlösung entspricht 0,08 *mg* Sauerstoff oder 0,0558 cm^3, auf 0° und 760 *mm* Druck bezogen. Der Sauerstoffgehalt pro *l* Wasser ergibt sich alsdann: 1. in cm^3, auf 0° und 760 *mm* Druck bezogen, aus der Formel:

$$\frac{55{,}8 \cdot cm^3\ ^n/_{100}\text{-Thiosulfat}}{\text{Volumen der Flasche in } cm^3 - 6\,cm^3}\quad 2.\ \text{in } mg \text{ pro } l\ \frac{80 \cdot cm^3\ ^n/_{100}\text{-Thiosulfat}}{\text{Volumen der Flasche in } cm^3 - 6\,cm^3}.$$

Bemerkung: 1. Wenn irgend möglich, soll die Sauerstoffbestimmung in der Probe ohne Unterbrechung der erforderlichen Operationen gleich zu Ende geführt werden. Sollte dies jedoch nicht möglich sein, dann müssen die in richtiger Weise entnommenen Proben an Ort und Stelle bereits mindestens mit der jodkaliumhaltigen Natronlauge und Manganchlorür versetzt werden. Der Salzsäurezusatz kann später im Laboratorium erfolgen, vorausgesetzt natürlich, daß das Gefäß gut verschlossen ist und keine Luft eindringen kann. 2. Die Temperatur des betreffenden Wassers ist stets zu messen und anzugeben, da, wie bereits oben angezeigt, mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser abnimmt.

Bestimmung des Chlors. 100 cm^3 des Wassers werden in einer weißen Porzellanschale oder in einem ERLENMEYER-Kölbchen auf weißer Unterlage mit 2 Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt und hierauf so lange aus einer Bürette mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung versetzt, bis die ursprünglich schmutziggelbe Farbe des gebildeten Niederschlags in braunrot übergegangen ist. Durch Multiplikation der verbrauchten cm^3 Silbernitratlösung mit 35,5 erhält man den Chlorgehalt des Wassers in *mg* pro *l*. Enthält dieses alles Chlor an Natrium gebunden in Lösung, so ergibt sich durch Multiplikation des gefundenen Chlorwertes mit dem Faktor 1,65 die Menge Natriumchlorid und aus dieser durch Multiplikation mit dem Faktor 0,53 der Na_2O-Gehalt der Lösung.

Prüfung auf Schwefelsäure. Man füllt die Hälfte eines Reagensglases mit Wasser, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, setzt 1–2 cm^3 4%ige Bariumchloridlösung hinzu und schüttelt um. Je nach der Schnelle des Erscheinens und der Stärke der erhaltenen Trübung bezeichnet man den Gehalt an Schwefelsäure als: sehr wenig, ziemlich viel, viel, sehr viel. Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure verfährt man in bekannter Weise.

Bestimmung des Eisens. Das Wasser selbst muß vor Entnahme mindestens 20′ abgeflossen sein. 100 cm^3 der Wasserprobe werden in einem Jenenser ERLENMEYER-Kolben mit 1 cm^3 Salzsäure (1,127) und einigen Körnchen Kaliumchlorat versetzt und auf die Hälfte eingedampft. Hierauf gießt man die Flüssigkeit in den einen der beiden für die Eisenbestimmung vorgesehenen Colorimeterzylinder von 2,5 *cm* Durchmesser und 30 *cm* Höhe, gibt 5 cm^3 Rhodanammoniumlösung hinzu und ergänzt mit destilliertem Wasser auf 100 cm^3. Der Zylinder wird mit einem Gummistopfen verschlossen, umgeschüttelt und beiseite gestellt.

In dem zweiten Colorimeterzylinder gibt man zu einem Gemisch von 1 cm^3 Salzsäure, 100 cm^3 destilliertem Wasser und 5 cm^3 Rhodanammoniumlösung so lange cm^3-weise Eisenlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis der auftretende rote Farbton dem im ersten Zylinder ungefähr gleicht. Da durch das Einfüllen der titrierten Eisenlösung das Flüssigkeitsvolumen der Kontrollprobe sich um die Anzahl der hinzugefügten cm^3 Kontrollösung vergrößert hat, so ist es erforderlich, um den Vergleich der Färbungen bei gleichen Schichthöhen vorzunehmen, die Kontrollprobe nach diesem orientierenden Versuch nochmals auszuführen. Man entleert zu diesem Zweck den Kontrollzylinder, läßt etwa $^1/_4$ – $^1/_2$ cm^3 titrierter Eisenlösung weniger hinzufließen, als im Versuch ermittelt worden ist, setzt 1 cm^3 Salzsäure und 5 cm^3 Rhodanammoniumlösung hinzu und verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke 100. Nach 2–3′ vergleicht man die beiden Proben, die nunmehr bei gleicher Schichthöhe auch gleiche Farbentöne ergeben müssen. Sollte dies für den Kontrollzylinder aus dem obenerwähnten Grunde noch nicht zutreffen, so muß noch tropfenweise etwas Eisenlösung zugefügt werden. Die hierbei entstehende Volumenvermehrung ist belanglos und kann vernachlässigt werden. Die eingestellte Eisenlösung soll 0,01 *mg* Eisen im cm^3 enthalten und zweckmäßig aus MOHRschem Salz hergestellt und mit etwas Salpetersäure oxydiert sein.

Bemerkungen. *a)* Die Probe ist sehr empfindlich, da 1 *mg* Eisen pro *l* Wasser bereits sehr intensive Färbungen mit Rhodanlösungen gibt.

b) Bei Wässern, die organisch gebundenes Eisen enthalten, muß zur Zerstörung dieser organischen Verbindungen folgendermaßen verfahren werden: 100 cm^3 Wasser werden mit 1 cm^3 Salzsäure (1,127) und einigen Körnchen Kaliumchlorat versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 1 cm^3 derselben Salzsäure nebst 50 cm^3 destilliertem Wasser aufgenommen und durch ein kleines quantitatives Filterchen in den Colorimeterzylinder filtriert. Das Filter wird hierauf mit destilliertem Wasser nachgewaschen und das Filtrat wieder bis auf 100 cm^3 ergänzt. In dieser Lösung wird nunmehr das Eisen, wie oben bereits ausgeführt, colorimetrisch bestimmt.

c) Zweckmäßig ist es, die für die Eisenbestimmung vorgesehene Probe gesondert in einem 200–250-cm^3-Fläschchen einzusenden und den gesamten Flascheninhalt nach Eingang sofort mit Salzsäure zu versetzen, da Eisen sich leicht ausscheidet und dadurch bei der Entnahme aus größeren Proben Fehler vorkommen können.

Bestimmung des Mangans. 100 cm^3 des Wassers versetzt man in einem ERLENMEYER-Kolben mit 1 cm^3 der Salpetersäure (1,15) und der Anzahl cm^3 $^n/_{10}$-Silbernitratlösung, die durch Bestimmung des Chlorgehalts als zur Ausfällung desselben erforderlich war. Man gibt noch einen Überschuß von 2–3 Tropfen zu, kocht bis zum Zusammenballen des Chlorsilbers, gibt hierauf 0,5–1 *g* Kaliumpersulfat zu und kocht weiter, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Ein etwaiger Mangangehalt der Probe gibt sich durch Bildung violetter Übermangansäure zu erkennen. Nach dem Abkühlen füllt man die manganhaltige Lösung in einen Colorimeterzylinder, ergänzt auf 100 cm^3 und

vergleicht mit einer gleichgroßen Probe destillierten Wassers, der man 1 *cm*³ Salpetersäure und $^n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung tropfenweise bis zur Farbengleichheit zugesetzt hat. Durch Multiplikation der zum Vergleich verbrauchten *cm*³ $^n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung mit 1,4 erhält man den Mangangehalt im *mg MnO* in 1 *l*.

Bestimmung der zur Oxydation der gelösten organischen Substanz erforderlichen Menge Kaliumpermanganat. 100 *cm*³ des Wassers werden mit 5 *cm*³ 25%iger Schwefelsäure im ERLENMEYER-Kolben bis zum Sieden erhitzt; dann gibt man 20 *cm*³ $^n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung zu und kocht, vom beginnenden Sieden an gerechnet, genau 5′ weiter; dann werden 20 *cm*³ $^n/_{100}$-Oxalsäurelösung zugegeben, wodurch Entfärbung eintritt, und nun titriert man wieder mit $^n/_{100}$-Permanganatlösung bis zur eben bestehenbleibenden Rosafärbung. Durch Multiplikation der zuletzt verbrauchten *cm*³ $^n/_{100}$-Permanganatlösung mit 3,16 erhält man die Permanganatmenge in *mg* pro *l*. Benötigt man diese Probe nicht weiter, so kann darin noch Salpetersäure-bestimmt werden (s. d. Bemerkung). Bei einem Verbrauch von mehr als 20 *cm*³ Permanganatlösung ist das Wasser entsprechend zu verdünnen. Bei großem Chlorgehalt des Wassers über 100 *mg* pro *l* ist die Bestimmung in alkalischer Lösung in der Modifikation nach K. TAUSSIG durchzuführen. Zu 100 *cm*³ Wasser werden nach dem Erhitzen bis zum Sieden einige Siedesteinchen, 1 *cm*³ 33%ige Natronlauge und 10 *cm*³ $^n/_{100}$-Permanganatlösung hinzugefügt und vom beginnenden Sieden an 10′ gekocht; hierauf werden nach dem Abkühlen der Flüssigkeit 10 *cm*³ 1%ige Jodkaliumlösung und 1 *cm*³ Stärkelösung hinzugegeben; dann säuert man mit 10 *cm*³ reiner *konz.* Salzsäure an und titriert mit $^n/_{100}$-Thiosulfatlösung bis farblos. Dann ist der Verbrauch an Permanganat (10 — verbrauchte *cm*³ Thiosulfat) × 0,316 *mg*.

Ammoniak. 100 *cm*³ des Wassers werden im Colorimeterzylinder mit 2—3 *cm*³ Seignettesalzlösung und nach dem Umschütteln tropfenweise mit ebensoviel NESSLERs Reagens versetzt. In gleicher Weise behandelt man 100 *cm*³ destilliertes Wasser in einem anderen Zylinder. Nun läßt man in den Vergleichszylinder Ammoniumchloridlösung (315 *mg* NH_4Cl in 1 *l* H_2O) zufließen, bis Farbengleichheit eintritt. Die verbrauchten *cm*³ Ammonchloridlösung ergeben die *mg* NH_3 pro *l*. Bei harten Wässern über 15⁰ deutsche Härte setzt man zu Beginn der Bestimmung 5 *cm*³ Seignettesalzlösung hinzu und verfährt sonst wie oben. Ist das Wasser gefärbt, so versucht man es in der Weise zu entfärben, daß man ½ *l* desselben mit 1 *cm*³ Natronlauge und 1 *cm*³ Sodalösung versetzt und in verschlossener Flasche einige Stunden absetzen läßt. Gelingt die Entfärbung nicht, so destilliert man das Ammoniak am absteigenden Kühler ab und bestimmt es im Destillat colorimetrisch.

Salpetersäurebestimmung. a) Qualitativer Nachweis mittels Diphenylamins oder Brucins und *konz.* Schwefelsäure. Um die salpetrige Säure zu beseitigen, löst man in dem Wasser etwas Harnstoff auf, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu und läßt einige Stunden stehen. Nitrite werden unter diesen Umständen völlig zerstört.

b) Quantitative Bestimmung auf colorimetrischem Wege (nach WINKLER). Zu dieser Untersuchung kann die Probe verwendet werden, in welcher die organische Substanz bestimmt worden ist (s. d.). Zu 100 *cm*³ Wasser setzt man 5 *cm*³ 25%ige Schwefelsäure und die bei der Bestimmung der organischen Substanz gefundenen *cm*³ $^n/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung hinzu, kocht etwa 10′ und entfernt einen etwaigen Überschuß von Kaliumpermanganat mit der genau erforderlichen Menge $^n/_{100}$-Oxalsäurelösung. Nach dem Abkühlen füllt man 10 *cm*³ der Flüssigkeit in einen kleinen dünnwandigen Colorimeterzylinder von etwa 3 *cm* Weite und 50 *cm*³ Inhalt und setzt 1 *cm*³ 2%ige Brucinlösung in *konz.* Schwefelsäure hinzu; denselben Zusatz von Brucin erhalten 10 *cm*³ destilliertes Wasser in einem zweiten Zylinder. Nun werden zu den getrennten Lösungen sehr vorsichtig, um ein Aufkochen des Wassers zu vermeiden, je 20 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung erhitzt sich hierbei stark und färbt sich bei Gegenwart von Salpetersäure mehr oder minder stark gelb. Der noch möglichst warmen Vergleichslösung wird hierauf sofort tropfenweise aus einer Bürette eingestellte Salpeterlösung (0,1872 *g* KNO_3 in 1 *l* H_2O) unter Umschwenken so lange zugesetzt, bis Farbengleichheit eingetreten ist. Es ist zweckmäßig, nach Ermittlung der erforderlichen Anzahl *cm*³ Salpeterlösung den Versuch nochmals zu wiederholen, indem man zur Vergleichslösung von vornherein die um ½—1 *cm*³ verminderte Menge Salpeterlösung hinzusetzt und erst hierauf den Rest vorsichtig und bis zur Farbengleichheit hinzufügt. Findet man nach dieser Vorschrift mehr als 20 *mg* N_2O_5, so verdünnt man das Rohwasser für den zu wiederholenden Versuch entsprechend mit destilliertem Wasser. Die verbrauchten *cm*³ Salpeterlösung, mit 10 multipliziert, ergeben den Salpetersäuregehalt in 1 *l* Wasser.

Bemerkungen. *a)* Der Zusatz der Kontrollösung muß rasch und in der heißen Flüssigkeit erfolgen. Sollte sich diese nach Zusatz von *konz.* Schwefelsäure aus irgend einem Grunde abgekühlt haben, so muß sie vor Zugabe der Salpeterlösung vorsichtig erwärmt werden. *b)* Das Wasser darf vor der Prüfung auf Salpetersäure nicht durch Papier filtriert werden.

Salpetrige Säure. Man gibt 100 *cm*³ des zu untersuchenden Wassers in einen Kolben von 200 *cm*³ und fügt 20 *cm*³ 10%ige Salzsäure und 2—3 *cm*³ Stärkelösung hinzu. Hierauf werden 5 *g* reines Kaliumbicarbonat vorsichtig in den Kolben geschüttet. Nach 1′ langer Gasentwicklung wird ein Krystall Kaliumjodid in die Flüssigkeit gegeben und das ausgeschiedene Jod nach Verlauf von 5′ mit Natriumthiosulfatlösung (erhalten durch Verdünnen von 26,3 *cm*³ $^n/_{10}$-*n*-Thiosulfat auf 1 *l*: 1 *cm*³ = 0,1 *mg* N_2O_3) titriert. Nach Beendigung der Titration darf sich die Flüssigkeit innerhalb 10′ nicht bläuen, da sonst die Austreibung der Luft bzw. des Stickstoffmonoxyds durch das Kohlendioxyd des zugesetzten Kaliumbicarbonats unvollkommen war.

Abdampfrückstand. Je nach der Härte des Wassers werden in einer gewogenen Platin- oder Glasschale ein oder mehrere *l* des Wassers eingedampft. Wegen des im Verhältnis zum Schalengewicht geringen Abdampfrückstandes nehme man lieber mehr als weniger zum Eindampfen. Hat ein Wasser unter 5⁰ Härte, so dampft man mindestens 2 *l* ein. Dann wird die Schale im Trockenschrank bei 105⁰ 3ʰ lang getrocknet und hierauf rasch gewogen.

Glührückstand. Die Platinschale, in der sich der Abdampfrückstand befindet, wird solange auf freier Flamme auf schwache Dunkelrotglut erhitzt, bis beim Erkalten der Rückstand fast weiß erscheint.

Kieselsäure. a) Die bei Bestimmung des Glührückstandes erhaltene Masse wird mit 1 cm^3 *konz.* Salzsäure befeuchtet und in der Platinschale auf dem Wasserbad zur Staubtrockne verdampft, bis der Rückstand nicht mehr nach Salzsäure riecht. Das Anfeuchten mit Salzsäure und Abdampfen wird noch 2mal wiederholt, dann mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert, geglüht und gewogen. Bei sehr harten Wässern kann die Kieselsäure durch Gips verunreinigt sein. Man rauche sie daher mit Flußsäure ab und beobachte, ob ein Rückstand verbleibt.

Die bakteriologische Untersuchung des Wassers und die EIJKMANNsche Probe erfolgt unter Beachtung der von KLUT (Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle) hierfür aufgegebenen Vorschriften.

Literatur: Eine außerordentlich sorgfältige Zusammenstellung findet sich in H. KLUT, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Berlin 1931. — C. BLACHER, Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig 1925. — U. R. EVANS, Die Korrosion der Metalle. Zürich 1926. — R. E. HALL, A Physicochemical Study of Scale Formation and Boiler-Water Conditioning. Carnegie Institute of Technology. Pittsburgh, Pennsylvania 1927. — E. GROSZ, Handbuch der Wasserversorgung. München 1928. — H. KLUT, Trink- und Brauchwasser. Berlin 1924. — W. OLSZEWSKI, Chemische Technologie des Wassers. Berlin und Leipzig 1925. — OHLMÜLLER-SPITTA, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Fünfte Aufl., neu bearbeitet von W. OLSZEWSKI und O. SPITTA. Berlin 1931. — P. PARTRIDGE, Everett, Formation and Propierties of Boiler Scale, Departement of Engineering Research. University of Michigan. Ann Arbor. 1930. — R. STUMPER, Die Chemie der Bau- und Betriebsstoffe des Dampfkesselwesens. Berlin 1928. — Derselbe, Die physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihre Verhütung. Stuttgart 1930. — Derselbe, Speisewasser und Speisewasserpflege im neuzeitlichen Dampfbetrieb. 1931. — Speisewasserpflege. Herausgegeben von der VEREINIGUNG DER GROSZKESSELBESITZER E. V. Berlin-Charlottenburg 1926. — Zur Sicherheit des Dampfkesselbetriebes. Herausgegeben von der VEREINIGUNG DER GROSZKESSELBESITZER E. V. Berlin 1927. — Kesselbetrieb. Herausgegeben von der VEREINIGUNG DER GROSZKESSELBESITZER E. V. 2. Aufl. Berlin 1931. — Vom Wasser. Jahrbuch 1—5 für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie des VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER. Berlin 1927—1931.

C. Massatsch.

Wasserblau (*Ciba, Sandoz*) entspricht Lichtblau, Bd. VII, 353. *Ristenpart.*

Wasserdichtmachen von Geweben s. Imprägnieren von Geweben, Bd. VI, 222.

Wassergas ist das aus Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltigen, vornehmlich festen Brennstoffen und Wasserdampf bei Temperaturen von mehr als 500° entstehende brennbare Gas.

Geschichtliches. Die Tatsache der Wassergasentstehung ist von FELICE FONTANA entdeckt und 1780 bekanntgegeben worden. LAVOISIER und MEUSNIER haben 1793 die Versuche wiederholt und das Ergebnis bestätigt gefunden. Der erste Vorschlag zur praktischen Verwendung der Wassergasreaktion wurde 1823 von VERE und CRANE (*E. P.* 4808 [1823]) gemacht, die Kohle, Teere oder Öle in einer von außen geheizten, eisernen Retorte im Wasserdampfstrom vergasen wollten. Der Dampf sollte durch Eintropfen von Wasser in die Retorte erzeugt werden. IBBETSON (*E. P.* 4954 [1824]) empfahl, den Wasserdampf in einem besonderen Kessel zu erzeugen und ihn, gegebenenfalls zusammen mit Teer oder Öl, durch Koks oder Kohle zu leiten, die in einer eisernen Retorte von außen erhitzt werden sollten. 1830 übertrug DONOVAN (*E. P.* 6003 [1830]) die schon seit 1826 (FARADAY) bekannte Anreicherung armer Gase mit den Dämpfen leichtflüssiger Kohlenwasserstoffe auf Wassergas, das er aus Koks und Wasserdampf in der Retorte darstellte. Ein derartiges, mit Naphthalin angereichertes Wassergas wurde kurze Zeit in Dublin zu Beleuchtungszwecken benutzt. Es ist dies, soweit bekannt, die älteste praktische Anwendung des Wassergases. Einen wesentlichen Fortschritt brachte das *E. P.* 6179 [1831] von LOWE, in dem der Erfinder vorschlug, Retortenkoks glühend in einen Generator zu entleeren, ihn durch Einleiten von Luft auf Weißglut zu bringen und dann Wasserdampf einzuführen. Dieser Vorschlag muß als Vorläufer des heutigen Wassergasverfahrens angesehen werden; doch wurde er damals gar nicht beachtet. In einem anderen Patent (*E. P.* 6276 [1832]) beschrieb LOWE die Anreicherung des Wassergases mit Rohbenzol. In den Jahren 1834—1840 gelang es JOBARD in Verbindung mit SELLIGUE, ein mit Schieferölen carburiertes, in stehenden Retorten erzeugtes Wassergas zur Beleuchtung verschiedener französischer und belgischer Städte einzuführen; doch hielt es sich nicht lange. Ähnlich erging es GILLARD, der 1846 Narbonne mit Wassergasglühlicht (Platinkörbchen als Glühkörper) beleuchtete.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Entwicklung der Wassergaserzeugung brachte das *E. P.* 14238 [1852] von KIRKHAM. Der Erfinder bildete LOWEs Vorschlag weiter aus und benutzte zur Darstellung des Gases eine Schachtfeuerung, in die abwechselnd Luft und Dampf eingeblasen wurden. Die fühlbare Wärme der abziehenden Gase diente zur Erzeugung des erforderlichen Wasserdampfes. Durch Anwendung zweier, abwechselnd arbeitender Gaserzeuger sollte das Verfahren zu einem ununterbrochenen gemacht werden (*E. P.* 1882 [1854]). Bei dem Cubilot oder Gazogène von FAYES (1859) finden wir diese Betriebsweise bereits angewendet; in das Innere des Schachtes war überdies eine Kammer als Gasabzug eingebaut, in der überschüssiger Wasserdampf mit dem Kohlenoxyd des Gases nach der Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ reagieren sollte. Nach dieser

Zeit wurden zwar noch einige Vorschläge zur Darstellung des Wassergases in Retorten gemacht; doch trat das mit Generatoren arbeitende Verfahren mehr und mehr in den Vordergrund; mit der allgemeinen Einführung des stark wassergashaltigen Stadtgases in der Zeit nach dem Weltkriege fand die Wassergaserzeugung in Retorten durch sog. „Dampfen" des Kokses wieder stärkere Beachtung (s. auch Bd. VII, 328). Bei niedriger Vergasungstemperatur verläuft die Reaktion nach der Gleichung $C+2H_2O=CO_2+H_2$, und JACQUELAIN beschrieb im *E. P.* 1840 [1854] ein Verfahren, ungiftiges Wassergas zu erzeugen, indem man die Vergasung mit einer überschüssigen Dampfmenge ausführte und das Kohlendioxyd durch Kalk aus dem Gas entfernte.

Trotz der erheblichen technischen Fortschritte gelang es dem Wassergas anfangs nicht, in den europäischen Kulturstaaten festen Fuß zu fassen. Die Einführung des Gases in Deutschland durch BALDAMUS und GRÜNE (SCHAEFFER & WALKER, Berlin) 1861 und PÜTSCH, WESTPHAL und ZIUREK 1864, sowie durch RUCK und SPICE 1871 in England war ebenso vorübergehend wie die bereits erwähnte in Frankreich und Belgien. Die Ursache hierfür ist wohl hauptsächlich in dem Mangel dieser Länder an Mineralölen zur Aufbesserung des Gases zu suchen. Blauwassergas, das uncarburierte Wassergas aus Koks bzw. Anthrazit, wurde dagegen in einigen Fabriken mit Erfolg benutzt. So finden wir es bei SCHULZ-KNAUDT in Essen, in der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. und bei PINTSCH in Fürstenwalde etwa seit 1885 in Gebrauch. Die eigentliche Durchbildung des Wassergasverfahrens zu seiner heutigen Bedeutung geschah in den Vereinigten Staaten von Amerika, wo Mineralöle in überreichlicher Menge zur Verfügung standen. TESSIÉ DU MOTAY führte dort das Generatorverfahren in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts ein und wendete als erster einen zwischen Generator und Reinigung eingeschalteten Gasbehälter an. Die weitere Entwicklung der Wassergaserzeugung ist vornehmlich ein Verdienst LOWEs, der die Überhitzung des angereicherten Gases einführte. Von Amerika kam das verbesserte Wassergasverfahren um 1890 durch HUMPHREYS und GLASGOW nach England und um 1900 durch PINTSCH nach Deutschland. Anstatt das Wassergas aber wie früher für sich zu benutzen, mischte man es jetzt dem Steinkohlenleuchtgas bei. Erst diese Art der Verwendung ließ die Vorzüge des Wassergases zur Geltung kommen.

Während in Amerika schon seit langem über 75% des Leuchtgases aus Wassergas bestehen, belief sich früher der entsprechende Anteil in Deutschland und England auf 5–6%; das heutige „Normalgas" ist jedoch ein Gemisch von etwa 60–70% Kohlendestillationsgas mit 40–30% Blauwassergas.

Die Energie-Rationalisierungsbestrebungen der letzten Jahre haben auch der Wassergaserzeugung manchen technischen Fortschritt gebracht. Handarbeit wird durch Vollautomatisierung moderner Anlagen erspart; die Wirkungsgrade erhöhte man durch weitgehende Ausnutzung der Abwärme.

Eine Verbilligung des Gases erreichte man ferner durch Verwendung backender (bituminöser) Kohlen statt Koks und Anthrazits (Kohlenwassergas, Doppelgas u. s. w.). Schließlich hat man auch Wege gefunden, Brennstaub zu vergasen. Damit wären die neueren Bestrebungen auf dem Gebiet der Wassergasindustrie kurz gekennzeichnet; es fehlt noch der Hinweis auf Versuche zur Umwandlung des intermittierenden Betriebes in einen kontinuierlichen.

Die Erzeugung des Wassergases. Die Oxydation von Kohlenstoff durch Wasserdampf kann theoretisch nach folgenden Reaktionen erfolgen:

I. $C+2H_2O=CO_2+2H_2$ (tiefe Temperaturen); II. $C+H_2O=CO+H_2$ (hohe Temperaturen);

ferner kann das nach I entstehende CO_2 mit dem Kohlenstoff reagieren (III):

III. $CO_2+C\rightleftarrows 2CO$ (Generatorgasreaktion, s. Bd. VI, 788); IV. $CO_2+H_2\rightleftarrows CO+H_2O$;

außerdem streben die einzelnen Bestandteile in der Gasphase dem sog. Wassergasgleichgewicht zu (IV).

Die Einwirkung des Wasserdampfes beginnt im allgemeinen nicht unter 500° (BUNTE und HARRIES, *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 82), hängt jedoch von der Reaktionsfähigkeit der Kokse ab, wie unter anderen SCHLÄPFER und RÖSLI (Monats-Bull. **1924**, Nr. 9), BRENDER À BRANDIS und LE NOBEL (Het Gas **1927**, 154) sowie BUNTE und GIESSEN (*Gas- und Wasserfach* **1930**, 241) nachwiesen. BRENDER À BRANDIS und LE NOBEL fanden den Beginn der Dampfzersetzung für Holzkohle bei 575°, für Koks aus kontinuierlich arbeitenden Vertikalretorten bei 700°, für Schmelzkoks bei 825° und für Retortengraphit bei 860°. Da bei Beginn der Einwirkung stets ein Gas entsteht, das sich aus 33,3% CO_2 und 66,7% H_2 zusammensetzt, liegt die Auffassung nahe, daß die Wassergasbildung nach den Reaktionen I und III bzw. I, III und IV verläuft, worauf schon KOPPERS (Mitteilungen 1926) hingewiesen hatte. Diese Reaktionskombinationen täuschen mehr oder weniger die Wassergasbildung nach II vor. Da die sekundären Reaktionen mit steigender Temperatur zur vermehrten CO-Bildung führen, wird für hohe Temperaturen die Summenreaktion II stärker hervortreten.

BÄHR (*Stahl u. Eisen* **1924**, 1, 695; *Gas- u. Wasserfach* **1926**, 909, 929, 943) wies erstmalig auf den Einfluß der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen auf die Reaktionsfähigkeit hin. DOLCH und DIETZEL (*Braunkohle* **1931**, 445, 467) konnten

die sonst übliche, mehr physikalische Erklärung der Reaktionsfähigkeit durch verschiedene Oberflächenbeschaffenheit stärker nach der chemischen Seite hin grundlegend erweitern. Sie fanden bei der Behandlung von Koksen, die unter konstanten Bedingungen aus verschiedenen Kohlen hergestellt worden waren, mit unvermischtem Wasserdampf, daß sich Steinkohlenkoks anders verhält als Braunkohlenkoks, ja daß Kohlen von Mittelstellung Kokse liefern, aus denen nacheinander „Stein- und Braunkohlenanteile“ vergasen. Sie untersuchten auch den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes bzw. der Berührungsdauer zwischen Koks und Dampf, wobei sie die Beobachtungen von BRENDER À BRANDIS und LE NOBEL in bezug auf die Gaszusammensetzung bestätigen konnten.

Wenn die gasförmigen Komponenten nach ihrer Entstehung einige Zeit auf der Reaktionstemperatur verbleiben, dann stehen ihre Mengenverhältnisse entsprechend dem Wassergasgleichgewicht der Reaktion IV zueinander in einem festen Verhältnis, nämlich:

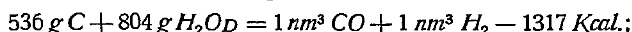
$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \text{Konstante} = K. \quad [CO], [H_2O], [CO_2], [H_2] \ldots \text{Volumprozente der einzelnen Komponenten.}$$

Die Konstante K ist lediglich von der Reaktionstemperatur abhängig. Nach neueren Untersuchungen (MAURER und BISCHOF, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **178**, 371) wird sie am besten durch die Funktion

$$\log K = -\frac{2203{,}24}{T} - 5{,}1588 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2{,}5426 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 7{,}4617 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 2{,}3$$

dargestellt (s. auch BRYANT, *Ind. engin. Chem.* **1931**, 1019).

In der Technik arbeitet man im allgemeinen bei so hohen Temperaturen (1000^0 und mehr), daß man im Endergebnis der durch Gleichung II dargestellten Summenreaktion nahe kommt. Mit Heizwerten von 8000 *Kcal./kg* Kohlenstoff, 3035 *Kcal./nm*^{3} Kohlenoxyd (*nm*^{3} = Normalkubikmeter, gemessen bei 0^0, 760 *mm Hg*, trocken) und 2570 *Kcal./nm*^{3} Wasserstoff lautet dann die auf 0^0 und Wasserdampf bezogene thermochemische Gleichung



$$536\,g\,C + 804\,g\,H_2O_D = 1\,nm^3\,CO + 1\,nm^3\,H_2 - 1317\,Kcal.;$$

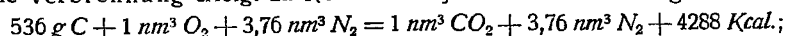
der Vorgang ist also stark endotherm. Praktisch ist noch Wärme aufzuwenden für die Erzeugung des Wasserdampfes, für die fühlbar in den heiß (500^0) abziehenden Gasen enthaltene Wärme, für Leitung, Strahlung u. s. w.

Diese gesamte Wärmemenge wird allgemein derart gedeckt, daß man das zu vergasende Material, z. B. Koks, nach dem Entzünden durch Einblasen von Luft hoch erhitzt. Ist die erforderliche Temperatur durch dieses sog. Blasen erreicht, so stellt man den Wind ab und bläst Wasserdampf ein, macht also Wassergas. Dieser Vorgang wird als Gasen bezeichnet. Sobald die beim Blasen aufgespeicherte Wärme verbraucht und infolgedessen die Temperatur zum wirtschaftlichen Gasen zu niedrig geworden ist, unterbricht man die Dampfzufuhr und bläst von neuem Wind ein. Blasen und Gasen wechseln miteinander ab.

Beim Einblasen von Luft in den glühenden Koks tritt Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd ein. Kommt dieses nach seiner Entstehung noch mit glühendem Kohlenstoff in Berührung, so findet Reduktion zu Kohlenoxyd statt, deren Umfang sich nach der Temperatur, dem Druck und der Berührungsdauer richtet.

Wir wollen zunächst annehmen, man sei in der Lage, den Luftsauerstoff nur zu Kohlendioxyd zu verbrennen bzw. letzteres restlos zu Kohlenoxyd zu reduzieren. Dann ergeben sich bei alleiniger Berücksichtigung der zu deckenden Reaktionswärme zwei Grenzfälle:

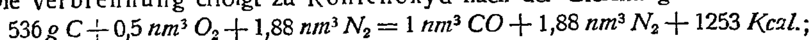
1. Die Verbrennung erfolgt zu Kohlendioxyd nach der Gleichung:



$$536\,g\,C + 1\,nm^3\,O_2 + 3{,}76\,nm^3\,N_2 = 1\,nm^3\,CO_2 + 3{,}76\,nm^3\,N_2 + 4288\,Kcal.;$$

zur Deckung von 1317 *Kcal.* müssen $\frac{536}{4288} \cdot 1317 = 164{,}6\,g$ ($= 30{,}7\%$) Kohlenstoff verbrannt werden. Die im gesamten Kohlenstoff gebunden enthaltene Wärme wird im unteren Heizwert des Wassergases wieder gewonnen; Wirkungsgrad $= 100\%$.

2. Die Verbrennung erfolgt zu Kohlenoxyd nach der Gleichung



$$536\,g\ C + 0{,}5\,nm^3\ O_2 + 1{,}88\,nm^3\ N_2 = 1\,nm^3\ CO + 1{,}88\,nm^3\ N_2 + 1253\ Kcal.;$$

diesmal müssen $\frac{536}{1253} \cdot 1317 = 560{,}3\,g$ Kohlenstoff verbrannt werden; das daraus entstehende Kohlenoxyd enthält 3165 *Kcal.* in gebundener Form, entsprechend 36,1% des Kohlenstoffheizwertes, so daß der Wirkungsgrad diesmal nur 100 — 36,1 = 63,9% beträgt.

SCHUSTER (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 717) hat aus durchschnittlichen Betriebsdaten das in Abb. 96 dargestellte Wärmestrombild, bezogen auf Verbrennungswärmen, d. h. obere Heizwerte, entworfen unter Berücksichtigung der Erzeugung des Vergasungsdampfes mittels der Blasegase. Dieses Diagramm läßt die praktische Wärmeverteilung erkennen.

Aus den beiden obigen theoretischen Grenzfällen ersieht man, daß beim Blasen zweckmäßigerweise nur auf Kohlendioxydbildung gearbeitet werden sollte, was aber aus noch zu erörternden Gründen praktisch nicht möglich ist. Das Blasen auf Kohlenoxyd ist nur wirtschaftlich, wenn die Verbrennungswärme der Blasegase zu Heizzwecken irgend welcher Art ausgenutzt wird.

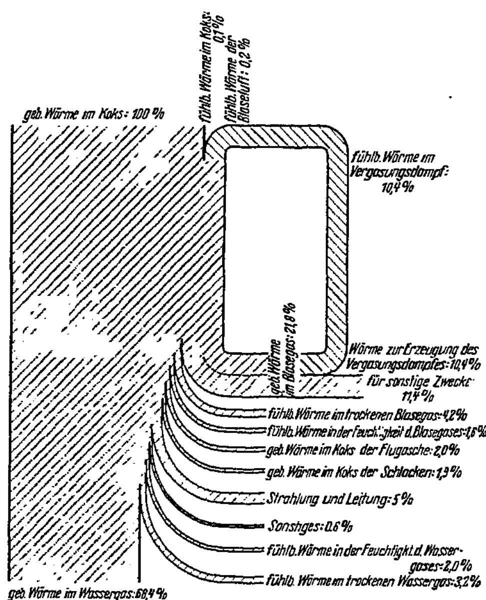


Abb. 96. Wärmestrombild für Erzeugung von Wassergas.

Beim Blasen tritt primär stets Kohlendioxyd auf, das sich am glühenden Kohlenstoff teilweise zu Kohlenoxyd reduziert, wie dies auch beim Generator- oder Luftgasprozeß (s. Kraftgas, Bd. **VI**, 788) der Fall ist. Die Einstellung des Generatorgasgleichgewichts hängt von der Temperatur und der Berührungszeit zwischen den gasförmigen und festen Anteilen ab.

Die zur Einstellung erforderliche Zeit ergibt sich im Generator aus der Schichthöhe und der Windgeschwindigkeit; STRACHE und JAHODA (*Journ. f. Gasbel.* **1900**, 354) wollen nun festgestellt haben, daß das Gleichgewicht innerhalb der für den Generatorbetrieb maßgeblichen Grenzen von diesen Faktoren unabhängig sei. Demgegenüber behauptet DELLWIK im *D. R. P.* 105 511, es sei möglich, bei niedriger Schicht und hoher Windgeschwindigkeit erheblich mehr Kohlendioxyd zu erzeugen, als dem Gleichgewicht für die Generatortemperatur entspricht. Tatsächlich unterscheidet man in der Praxis zwischen Blasen auf Kohlendioxyd und Blasen auf Kohlenoxyd. Im ersten Fall wird eine Koksschicht von höchstens 1,2 *m* Höhe und hohe Windgeschwindigkeit angewendet. Die Blasegase werden vielfach aus dem Gaserzeuger sogleich ins Freie entweichen gelassen. Das zweite Verfahren benutzt Koksschichten von 2—3 *m* Höhe und geringe Windgeschwindigkeit. Das Blasegas wird als gutes Generatorgas bzw. Luftgas (s. Kraftgas, Bd. **VI**, 789) zum Erzeugen und Überhitzen des Wasserdampfes, zum Beheizen der Ölzersetzer für carburiertes Wassergas, zur Krafterzeugung u. dgl. verwendet. Die Angaben von DELLWIK wurden in der Praxis vielfach bestätigt. LUNGE (*Journ. f. Gasbel.* **1899**, 595) fand im Blasegas der DELLWIK-Anlage zu Warstein bei 1,2 *m* Schichthöhe und 245—260 *mm* Winddruck 17—19,5% CO_2; ferner gibt BUEB (ebenda **1901**, 393) den durchschnittlichen CO_2-Gehalt des Blasegases der Erfurter Wassergasanstalt (DELLWIK) zu 17% an, und schließlich hat HOLGATE (ebenda **1901**, 937) mit 1,2 *m* Schichthöhe und 300 *mm* Winddruck während der ersten halben Minute des Blasens ein Gas mit 10,0% CO_2, 13,2% CO und 76,8% N_2, in der letzten halben Minute ein Gas mit

11,0% CO_2, 7,6% CO und 81,4% N_2 erhalten. Für 850°, der angenäherten Temperatur des Blasebeginns, beträgt aber die Gleichgewichtskonzentration des Kohlendioxyds im Generatorgas nach den Untersuchungen von BODMER ohne Stickstoffberücksichtigung 5,1% (s. Kraftgas, Bd. VI, 789). STRACHE sagt zwar, der hohe CO_2-Gehalt sei eine Folge der Verbrennung erstentstandenen Kohlenoxyds oberhalb der Koksschicht (Gasindustrie, S. 788), und die entwickelte Wärme heize nur den Schornstein; das wird aber durch die hohen Wassergasausbeuten widerlegt. LUNGE (l. c.) fand in Warstein für 1 *kg* Koks 2,5 m^3 Wassergas, BUEB (l. c.) in Erfurt 1,4 m^3, HAYMANN (*Journ. f. Gasbel.* **1902**, 437) in Nürnberg 1,52 m^3 (1,73 für 1 *kg C*), SOSPISIO (ebenda **1905**, 217) in Triest 2,07 m^3, und VAN DOESBURGH (Het Gas **1907**, 4) gibt die durchschnittliche Gasausbeute in den niederländischen Wassergasanstalten nach DELLWIK zu 1,55 m^3 an. Theoretisch müßte man, wenn STRACHES Ansicht richtig wäre, 0,6—0,7 m^3 erwarten, da das Blasegas ohne weitere Ausnutzung in die Luft entweicht.

Für die Wassergasbildung ist, wie wir bereits früher sahen, ebenfalls die Temperatur das Maßgebende. Das von Wasserdampf befreite Wassergas hat theoretisch folgende Zusammensetzung (nach STRACHE, Gasindustrie, S. 795):

Temperatur	CO_2	CO	H_2
400°	32,9%	0,7%	66,4%
600°	14,0%	29,0%	57,0%
800°	0,6%	49,2%	50,3%
1000°	0,0%	50,0%	50,0%

Die Wassergasreaktion selbst wird vom Druck nicht beeinflußt, wohl aber die Reaktion $2\,CO \leftrightarrows CO_2 + C$, die mit steigendem Druck mehr und mehr im Sinne der rechten Seite der Gleichung verläuft (s. Kraftgas, Bd. VI, 788/89). Es ist also vorteilhaft, keine hohen Drucke anzuwenden; doch hat dies für die Praxis wenig Bedeutung, da die Druckunterschiede dort viel zu gering sind, um einen Einfluß ausüben zu können. Wesentlich wichtiger ist die Dampfgeschwindigkeit; denn mit ihr steigt sowohl der Kohlendioxydgehalt des Gases als die Menge des unzersetzten Dampfes. STRACHE (Gasindustrie, S. 797 ff.) hat eine Geschwindigkeit von 43,5 *mm*/Sek., auf den freien Querschnitt des Gaserzeugers berechnet, als vorteilhafteste gefunden. Sehr günstig wirkt das Überhitzen des Dampfes. So konnte HOLGATE (*Journ. f. Gasbel.* **1901**, 937) bei der STRACHE-Anlage in Halifax durch Überhitzen des Dampfes auf 300° das Gasen von 5 auf 6½′ verlängern, und trotzdem ging der CO_2-Gehalt von 1,75 auf 1,23% zurück.

Die Zusammensetzung des Wassergases ändert sich während des Gasens dauernd, u. zw. derart, daß mit der Länge der Zeit der Gehalt an Kohlendioxyd und Wasserstoff wächst und der an Kohlenoxyd abnimmt. Der Grund hierfür ist das Fallen der Temperatur im Gaserzeuger. HOLGATE (l. c.) hat diesbezügliche Untersuchungen an einem DELLWIK-Generator vorgenommen. Das Gasen dauerte 11′, und währenddessen wurden in gleichen Zeitabständen Proben gezogen. Diese ergaben:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	im Mittel
CO_2 . . .	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	2,9	6,4	9,8	14,1	4,22
CO . . .	46,4	46,4	44,8	45,2	44,1	42,4	36,6	29,0	22,1	39,62
H_2	50,2	48,7	51,1	49,75	51,01	50,7	52,96	55,06	57,8	51,92
CH_4 . . .	0,8	0,69	0,8	0,71	0,86	0,77	0,74	1,23	0,41	0,78
H_2S . . .	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,6	1,0	1,2	1,2	0,6
N_2	2,0	3,81	2,3	2,94	1,63	2,63	2,2	3,71	4,39	2,85

Der Kohlendioxydgehalt des Gases kann, wie diese Zahlen zeigen, als Maßstab für die Dauer des Gasens genommen werden. Hat er 6% erreicht, so muß das Gasen unterbrochen werden, da dann die Generatorbeschickung schon zu weit abgekühlt ist. Im vorliegenden Fall hätte man also nach der 7. Probe den Dampf

abstellen müssen. Tatsächlich gast man auch nicht länger als $7-7^1/_2{}'$, während das Blasen nur $1^1/_2-1^3/_4{}'$ dauert.

Der Verbrauch an Wasserdampf ist in den verschiedenen Anlagen sehr verschieden, weil mehr oder minder große Mengen Dampf unzersetzt durch den Gaserzeuger gehen. So geben KEPPELER (*Journ. f. Gasbel.* **1904**, 1079) den Dampfverbrauch beim DELLWIK-Verfahren zu 0,6—1 *kg* für 1 m^3 Gas und STRACHE (ebenda **1907**, 815) zu 0,5 *kg* an, während die Theorie nur 0,4 *kg* verlangt. Selbstverständlich ist es nur nachteilig, mehr Dampf als erforderlich einzublasen, da dieser lediglich kühlend wirkt und überdies verloren ist; unter die von STRACHE angegebene Menge wird man jedoch kaum kommen können. Nach VIGNON (*Ann. Chim.* [9] **15**, 429 [1921]) soll die Methanbildung im Wassergas durch Zusatz von Ätzkalk zum Koks begünstigt werden.

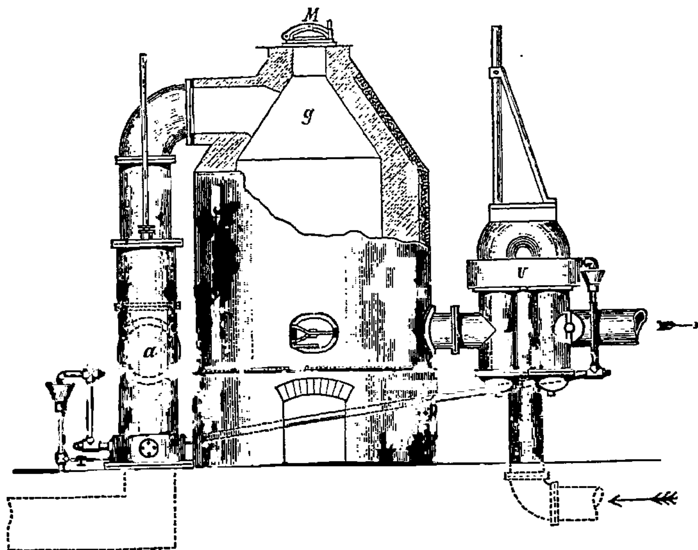


Abb. 97. Wassergaserzeuger nach STRACHE.

Die Wassergaserzeuger. Seit der Einführung des Wassergases in die Praxis stellt man das Gas in Gaserzeugern (Generatoren) her; lediglich bei der Herstellung des städtischen „Normalgases" wird in manchen Werken das Wassergas durch Einleiten von Dampf in die Kohlenentgasungsräume während der letzten Destillations-

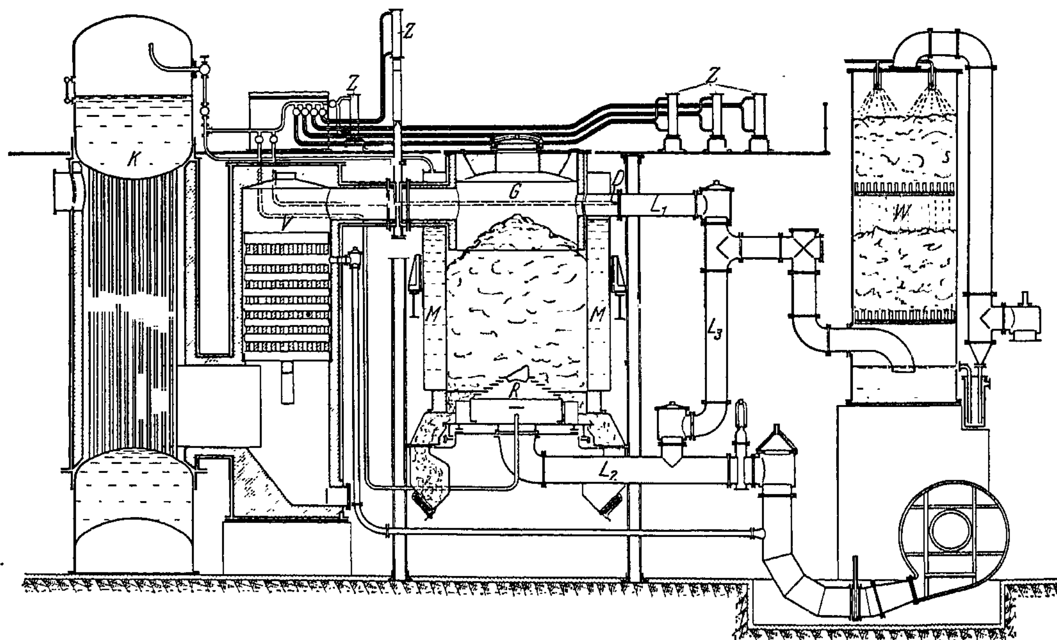


Abb. 98. Schematische Darstellung einer Wassergasanlage mit Abhitzekessel und Dampfsteuerung der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin.

stunden gewonnen. Die Bauart der Generatoren deckt sich im allgemeinen mit der der Druckgaserzeuger (s. Kraftgas, Bd. VI, 796ff.), aus denen sie entstanden sind. Teils sind es feuerfest ausgemauerte Schachtöfen, teils solche mit Wassermantel. Bei der Wassergaserzeugung aus Brennstaub ist man von den üblichen Formen mit gutem Erfolg abgegangen (s. S. 376). Bei den ausgemauerten Generatoren soll sich durch Verwendung einer Carborundfütterung eine 50%ige Mehrleistung erzielen lassen (HARTMANN und KING, Journ. Amer. Ceram. Soc. 9, 758 [1926]).

Ein Gaserzeuger (Typ A von STRACHE) einfachster Bauart ist in Abb. 97 dargestellt. Er besteht aus dem rostlosen Schachtofen *g*, dem Umschalter *U* und dem Abgang *a* für das Blasegas. Die Dampfleitung (im Bilde nicht sichtbar) mündet oberhalb der Brennstoffschicht. Man beschickt den Schachtofen von dem MORTON-Verschluß *M* aus mit Koks und bläst diesen von *U* aus heiß; die Abgase entweichen durch *a* zum Kamin. Ist die erforderliche Temperatur erreicht, so wird *a* durch ein Wasserventil abgesperrt und der Schachtofen durch Umstellung von *U* mit der Wassergasleitung verbunden; darauf bläst man von oben her Dampf durch die Koksschicht. Man bläst 1–2′ lang möglichst auf Kohlendioxyd, bis eine mittlere Temperatur von 850° erreicht ist. Darauf wird 4–10′ lang gegast. Durch die Einführung des Dampfes oberhalb der Koksschicht hält man das Gegenstromprinzip inne und erhöht die Nutzwirkung; auch soll dadurch die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$, die bei langsamerem Temperaturabfall eintritt, vermieden werden (V. JÜPTNER, *Ztschr. angew. Chem.* 1904, II, 1516). Nach STRACHES Angabe beträgt die Wassergasausbeute für 1 *kg* Kohlenstoff rund 2 m^3.

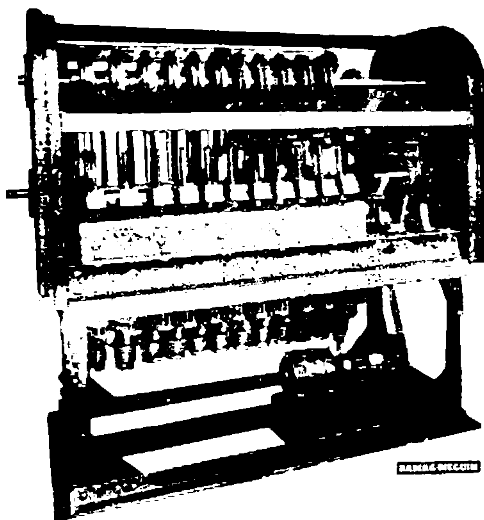


Abb. 99. Automatische Steuerung für Wassergasgeneratoren der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin.

Abb. 98 zeigt einen schematischen Schnitt durch einen Blauwassergas-Hochdruck-Drehrost-Generator mit Abhitzeverwertung der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin. Der Generator *G* ist mit einem Dampfmantel *M* versehen, der die Stocharbeit erleichtert und niedrig gespannten Dampf (0,5 bis etwa 4 *Atm.*) liefert. Das Gasen kann sowohl von unten nach oben als auch umgekehrt (Abwärtsgasen) erfolgen; im ersten Fall zieht das Gas durch die Leitung L_1 zum Skrubber *W*, der das Gas kühlt und vom Staub befreit; im zweiten Fall tritt der Dampf bei *D* ein, während das Gas durch den Rost *R* über $L_2 - L_3$ zum Skrubber *W* gelangt. Die beim Heißblasen entstehenden Gase werden in der Verbrennungskammer *V* verbrannt und heizen den Abhitzekessel *K*, einen stehenden Wasserröhrenkessel, in dem hochgespannter Dampf (12 *Atm.* und darüber) erzeugt wird. Dieser dient zum Antrieb einer Dampfturbine, die ihrerseits das Windgebläse für den Generator treibt. Der Abdampf der Turbine wird über einen Dampfspeicher geleitet und zur Erzeugung des Wassergases verwendet.

Die Schlackenaustragung erfolgt automatisch. Die Bedienung der einzelnen Absperrorgane (Schieber und Ventile) erfolgt mittels der Steuerzylinder *Z*, die durch Dampf, Öl oder hydraulisch betätigt werden.

In der neuesten Zeit werden die Wassergasanlagen vielfach vollautomatisch eingerichtet: hierzu gehört das Beschicken des Generators mit Brennstoff in bestimmten Zeitabständen, das periodische Umstellen auf Gasen und Blasen mit dem damit verbundenen Öffnen und Schließen der Absperrorgane und das Austragen der Schlacken. Abb. 99 zeigt eine automatische Steuerung der BAMAG-MEGUIN A.-G. Das Prinzip der Automatik besteht im wesentlichen darin, daß von einer durch Elektromotoren angetriebenen Nockenwelle kleine Steuerzylinder in der erforderlichen Reihenfolge und in bestimmten, in weiten Grenzen regelbaren Zeitabständen umgeschaltet werden. Die Umsteuerzylinder sind durch Rohrleitungen

mit den dazugehörigen Hubzylindern verbunden. Entsprechend der Drehung der Nockenwelle und der dadurch bedingten jeweiligen Stellung der Nockenscheiben und Umsteuerzylinder werden die Hubzylinder der Absperrorgane in bestimmter Reihenfolge betätigt. Mittels elektrischer Zeitschalter wird außerdem der Gang des Generators überwacht. Tritt irgend eine Störung ein, dann schaltet sich der Generator automatisch aus, wobei gleichzeitig alle Absperrorgane in Sicherheitsstellung gebracht werden. Eine Signalvorrichtung zeigt die Störungsstelle an.

Um die Vorteile der niedrigen Brennstoffschicht für das Blasen mit denen der hohen für das Gasen zu vereinigen, verwenden KRAMERS und AARTS (Abb. 100) zwei Gaserzeuger mit niedriger Schicht. Diese sind beim Blasen nebeneinander, beim Gasen hintereinander geschaltet. Hinter bzw. zwischen den Gaserzeugern befindet sich noch ein zweiteiliger, mit Mauerwerk ausgesetzter Wärmespeicher. Beim Heißblasen führt man durch die Mittelleitung Wind unter die Roste beider Gaserzeuger und in beide Abteilungen des Wärmespeichers ein.

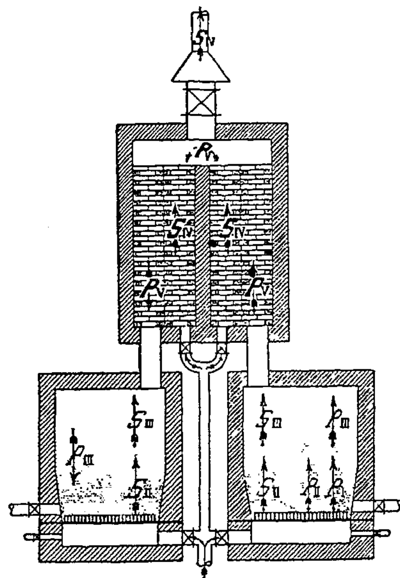


Abb. 100.
Schema einer Wassergaserzeugung nach KRAMERS und AARTS.

Es findet dann bei S_{II} die Verbrennung zu Kohlendioxyd, bei S_{III} die (teilweise) Reduktion zu Kohlenoxyd und bei S_{IV} im Wärmespeicher die endgültige Verbrennung zu Kohlendioxyd statt. Die Abgase dienen schließlich noch zum Vorwärmen des Windes. Nach dem Warmblasen stellt man den Wind ab, sperrt den oberen Ausgang des Wärmespeichers, öffnet die Abgangsleitung für das Wassergas, z. B. am linken Generator, und bläst unten in den rechten Generator sowie in den Wärmespeicher Dampf ein. Der Dampf wird im Gaserzeuger bei P_I in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten, bei P_{II} entsteht Kohlendioxyd, bei P_{III} Kohlenoxyd. Im Wärmespeicher tritt bei P_V die Reaktion $H_2O + CO = CO_2 + H_2$ ein, und das Kohlendioxyd wird im zweiten Gaserzeuger bei P_{III} wieder zu Kohlenoxyd reduziert. Nach genügender Abkühlung bläst man von neuem heiß und gast von der entgegengesetzten Seite. Die Gasausbeute wird von BAKHUIS-ROOSEBOOM zu 2,6 m^3 für 1 *kg* Anthrazit, von BONE (*Journ. Gaslight* **109**, 353 [1910]) zu 2,359 m^3 für 1 *kg* Kohlenstoff angegeben.

Es ist unstreitig ein Nachteil der beschriebenen Verfahren, daß bei ihnen Blasen und Gasen miteinander abwechseln müssen, da dies eine fortwährende, aufmerksame Bedienung der Anlagen erfordert und einen ungleichmäßigen Gasstrom liefert, wovon sich der erste Nachteil durch die automatische Steuerung umgehen läßt. Es sind mehrfach Vorschläge zum ununterbrochenen Wassergasbetrieb gemacht worden (CLAUSS, *D. R. P.* 103 454, 103 772, 112 342, 113 213, 143 566, 152 232, 152 233; GES. F. LINDES EISMASCHINEN, *D. R. P.* 108 154; BESEMFELDER, *D. R. P.* 115 070, 126 729, 145 086; HORN, *D. R. P.* 167 112, 174 997; KRESS, *D. R. P.* 189 354; BESEMFELDER, *Journ. f. Gasbel.* **1901**, 664). Ein Verfahren, das in die Praxis eingeführt wurde, findet sich im *D. R. P.* 200 602 der GEWERKSCHAFT MESSEL beschrieben und ist unter Schieferöl (Bd. **IX**, 158, Abb. 84) wiedergegeben. Aus 100 *kg* Schiefer werden 30 m^3 Gas von 3000 *Kcal.* gewonnen.

In Anlehnung an den Wassergaserzeuger von KRAMERS und AARTS (s. oben) hat man kontinuierliche Verfahren entwickelt. VIGREUX (Gas Journ. **159**, 531 [1922]) verbindet 2 Apparate, die bei gleichlangen Blase- und Gaszeiten einen ununterbrochenen Gasstrom liefern, dessen Zusammensetzung in folgenden Grenzen lag: 42,2–45,1% H_2, 32,4–34,8% CO, 1,2–3,4% CO_2, 0,6–1,0% O_2. LOTZE (*Wasser u. Gas* **13**, 931 [1923]) bringt 2 Schächte in einen gemeinsamen Mantel bei einander überschneidenden Gasungszeiten und automatischer Steuerung. Durch Überhitzung des Dampfes können, trotz mancher Vorschläge (MANNESMANN, *D. R. P.* 66326; BORMANN, *D. R. P.* 269 349, 284 702 u. s. w.) die Wärmeverluste nicht gedeckt werden, da nach GWOSDZ (*Brennstoff-Chem.* **3**, 343 [1922]) selbst eine Überhitzungstemperatur

von 2000° nicht ausreicht; lediglich durch elektrische Beheizung ließe sich ein Wärmeausgleich schaffen; doch haben Verfahren dieser Art kaum mehr als vereinzelte örtliche Bedeutung. Größere praktische Wichtigkeit wird die kontinuierliche Wassergaserzeugung durch gleichzeitige Anwendung von Wasserdampf und Sauerstoff nach Art des Halbwassergasprozesses (s. Bd. **VI**, 789 ff.) erlangen (VANDAVEER und PARR, *Ind. engin. Chem.* **1925**, 1123; *Fuel* **1926**, 309; CERASOLI, *Gas- u. Wasserfach* **1927**, 508; DRAWE, ebenda **1927**, 904; *Braunkohle* **1927**, 573; *Erdöl u. Teer* **1927**, 615).

Man reinigt das Wassergas gewöhnlich nur durch Waschen mit Wasser und Behandeln mit Gasreinigungsmasse (s. Leuchtgas, Bd. **VII**, 335 ff.). Die Entfernung des Schwefeldioxyds erfolgt in Anwesenheit ausreichender Ammoniakmengen quantitativ bei der Wasserwaschung (LEYBOLD, *Wasser u. Gas* **12**, 454 [1922]), am einfachsten durch Mischen mit rohem Leuchtgas. Soll es zur Erzeugung von Wassergasglühlicht dienen, so wird es durch festgestampftes Sägemehl filtriert zur Beseitigung des aus Kieselsäure bestehenden Flugstaubs (JAHODA, *Journ. f. Gasbel.* **1899**, 377). Meistens enthält das Wassergas auch Eisencarbonyl $Fe(CO)_4$ (Bd. **IV**, 325), das auf den Glühkörpern Eisenoxyd ablagert. Um es zu beseitigen, wird das Gas nach STRACHE (*D. R. P.* 72816 und 120300) mit *konz.* Schwefelsäure oder fetten Ölen gewaschen, nach GOLDSCHMIDT (*D. R. P.* 114426) mit trockenen Oxydationsmitteln, wie übermangan- oder chromsauren Salzen, behandelt. STRACHE und REITMAYER (*D. R. P.* 172342) empfehlen überdies, dem Wassergas für je 1 m^3 2—5 *g* solcher Kohlenwasserstoffe zuzusetzen, die sich beim Verdichten des Ölgases (s. Bd. **VIII**, 186) abscheiden. Dadurch erhält das Gas einen kräftigen Geruch, so daß Ausströmen unverbrannten Gases rechtzeitig bemerkt und etwaigen Vergiftungen vorgebeugt werden kann.

Zusammensetzung technischen Blauwassergases.

Erzeugt aus	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2S	N_2	*Spez. Gew.*	Verbrennungswärme	Heizwert	Mitgeteilt von
Koks . . .	50,8	39,65	4,65	0,82	–	3,83	–	–	–	LUNGE 1899
Koks . . .	51,92	39,62	4,22	0,78	0,6	2,85	–	–	–	HOLGATE 1901
Koks . . .	50,8	37,4	5,2	0,8	–	5,2	0,54	–	2532	HAYMANN 1902
Koks . . .	48,8	40,7	3,5	–	–	–	–	–	–	SOSPISIO 1905
Anthrazit .	49,0	43,2	1,1	1,0	–	5,2	–	2871	2626	STEGER 1903
Koks . . .	45,1	43,7	3,75	0,5	–	6,95	–	2749	2528	BONE 1910

Das Blauwassergas besteht theoretisch aus gleichen Raumteilen Kohlenoxyd und Wasserstoff. Sein *spez. Gew.* (Luft = 1) ist 0,518, das Litergewicht 0,67 *g*. Zur völligen Verbrennung braucht 1 m^3 Wassergas 0,5 m^3 Sauerstoff bzw. 2,38 m^3 Luft und liefert 0,403 *kg* Wasser und 2,38 m^3 Rauchgas mit 21 % Kohlendioxyd. Die Verbrennungswärme ist 3043 *Kcal.*, der Heizwert 2802 *Kcal.* Die theoretische Flammentemperatur beträgt 2160°. Gemische von Wassergas und Luft sind explosiv, wenn sie zwischen 12,3 und 66,9 *Vol.*-% Wassergas enthalten. Das Wassergas brennt mit fahlblauer Flamme; daher nennt man es zum Unterschiede von carburiertem Wassergas Blauwassergas. Es ist farb- und geruchlos und infolge seines hohen Kohlenoxydgehalts giftig.

D. R. P. Wassergasverfahren: BAUER 38904; DELLWIK 105511, 275221; CLAUS 103454, 103772, 112342, 113213, 143566, 152233; BLASS 108336, 119029, 119232; GES. F. LINDES EISMASCHINEN 108154; BESEMFELDER 115070, 126729, 145086; WESTPHAL 120600; KRAMERS und AARTS 138477, 144372, 151817; SCHILL 136883; FLEISCHER 115665, 130288; HUMBOLDT 152840, 166867, 166868, 166869; KÖNEMANN 160114; HORN 167112, 174997; FRITZ 180603; STRACHE 183105, 245039, 205525; KRESS 189354, 226138; MESSEL 200602; GEN. REDUCTION CO. 263025.

Wassergaserzeuger: EUROP. WASSERGASGES. 35934, 36712, 36665; ANDREAE 37887; LOOMIS 40530; HOLTZER und RATEAU 40684; WESTPHAL 46549; CLARK 50425; BLUM 55238; ECONOMIC GAS & COKE CO. 57062; v. LANGER 57412; WILLIAMS 60448; MANNESMANN 66326; HARRIS 60755; LENIER 73945; FICHET und HEURTEY 74982; CAIN 76004; GLASGOW 85120, 86315, 260952; STRACHE 90747, 152314; NICOLAUS 109006; TAYLOR 118207; GUENOT 141260; PAYENS und NEUMANN 148753; FILS 153261; SCHILL und HILLS 155573; NEUMANN 154877; PLACIDI 165825; DANNERT 172613; VIGREUX 179226; GOLDSCHMIDT 183083; REITMAYER 193197; PINTSCH 232218; *Bamag* 237026. Die neueren Patente bespricht KAUSCH (*Wasser u. Gas* **1926**, 841; **1928** 496; **1929**, 447).

Literatur betreffend Theorie: GUILLON, Chaleur et Ind. **9**, 580; **10**, 37. TRAVERS, Gas Journ. **168**, 510, 784. *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T 355. GWOSDZ, *Ztschr. angew. Chem.* **1918**, 137. *Glückauf* **1918**, 357. *Wasser u. Gas* **1919**, 71. HASLAM, HITCHCOCK und RUDOW, *Ind. engin. Chem.* **1923**, 115. KOHN, *Ind. engin. Chem.* **1922**, 69. TERWEN, *Chem. Weekbl.* **1922**, 400.

Geschichte: STONE, Amer. Gas Journ. **125**, 30, 40.

Anlagen: PRINTZ, Gas Age Record **63**, 309. CUNOLD, Gas Journ. **178**, 120.

Kleinanlagen: SINSLEY, Gas World **75**, 386; Gas Journ. **156**, 382.

Automatische Anlagen: NÜBLING und MEZGER, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 1085ff. VEILLOR, Gas Age Record **64**, 5. WOLFE, Amer. Gas Journ. **1927**, 33.

Sicherheitsvorrichtungen: KURZ, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 49.

Generatoren: HARTMANN und KING, Journ. Amer. Ceram. Soc. **1926**, 758. MARISCHKA, Ztschr. österr. Ver. Gas- und Wasserfach **1927**, 116. SCHUSTER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 553.

Wassergaserzeugung in Retorten: GOFFIN, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 253, 729; **1920**, 279. FRIEDRICH, ebenda **1920**, 278. GEIPERT, ebenda **1919**, 269; *Gas- und Wasserfach* **1923**, 129. GAS-INSTITUT, ebenda **1924**, 155. REICHE, ebenda **1926**, 1118. HUMPHREYS, Gas Journ. **178**, 370. RHEAD, ebenda **181**, Sonder-Nr. 59.

Wärmebilanzen: STEFFELAAR, Het Gas **43**, 5, 47. PARKER, Chem. and Ind. **42**, T 111; **46**, T 72. PARKER und COOBS, Gas Journ. **154**, 620; **156**, 681. SCHUSTER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 713; **1930**, 1033. KING und WILLIAMS, Fuel Research, Techn. Paper Nr. 30; 1931.

Abwärmeverwertung: KRONENBERGER, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 745. STEDING, ebenda **1922**, 716. PAUL, *Wasser u. Gas* **1923**, 742. KOSCHMIEDER, Wärme **1925**, 215. MARISCHKA, Ztschr. österr. Ver. Gas- und Wasserfachm. **1927**, 116. GWOSDZ, *Arch. Wärmewirtsch.* **1927**, 120.

Verfahren von DELLWIK-FLEISCHER: DICKE, *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 665; CROISSANT, ebenda **1899**, 91; LUNGE, ebenda **1899**, 593; BUEB, ebenda **1901**, 393; HOLGATE, ebenda **1901**, 937; HAYMANN, ebenda **1902**, 437; SOSPISIO, ebenda **1905**, 217.

Verfahren von STRACHE: STRACHE, *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 26; **1897**, 597; **1898**, 541; **1904**, 696; **1907**, 885; **1908**, 411, 853; BREISIG, ebenda **1911**, 206.

Verfahren von KRAMERS und AARTS: AARTS, Het Gas **1900**, 333; KRAMMERS, Het Gas **1901**, 138; STEGER, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 921; BONE, *Journ. Gaslight* **109**, 353 [1910].

Verschiedene Verfahren: BLASS, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 223; FARBACKY und SOLCZ, *Ztschr. Berg-, Hütten-Sal.* **1886**, 170; v. LANGER, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 188; HEMPEL, ebenda **1887** 521; BESEMFELDER, ebenda **1901**, 664; BENNHOLD, ebenda **1911**, 476; GWOSDZ, *Wasser u. Gas* **1926**, 841; GEIPERT, *Gas- u. Wasserfach* **1927**, 441, 457; VERKOREN, Het Gas **1928**, 42; ZOLLIKOFER, Mon.-Bull. **1928**, 246; STAVORINUS, Het Gas **1929**, 339; MC BRIDE, *Chem. metallurg. Engin.* **36**, 359.

Betreffend Giftigkeit: LUNGE, *Ztschr. angew. Chem.* 1888, 465; *Journ. f. Gasbel.* 1888, 849; 1889 226; WYSS, *Ztschr. angew. Chem.* 1888, 465; *Journ. f. Gasbel.* 1888, 850.

Betreffend Eisencarbonylgehalt: ROSCOE und SCUDDER, *Journ. f. Gasbel.* 1892, 12; VAN BREUKELEVEEN und TER HORST, Het Gas **1899**, 171; MILBAUER, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 91.

Betreffend Parfümieren: KOCH, *Pharmaz. Zentralhalle* **1898**, 817; *Journ. f. Gasbel.* **1899**, 47; REITMAYER, ebenda **1907**, 318; Gas World **74**, 440.

Die Anreicherung des Wassergases. Für die Versorgung der Städte mit Brenngas reicht der Heizwert des Blauwassergases nicht aus. Daher wird das Gas in solchen Fällen angereichert (carburiert). Wird als Stadtgas ein Gemisch von Steinkohlendestillationsgas und Wassergas (s. Bd. **VIII**, 328, 341) abgegeben, dann läßt sich durch Carburieren des Wassergases dessen Anteil im Mischgas erhöhen.

Das Carburieren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Soll es auf kaltem Wege geschehen, dann belädt man das Gas entweder mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen — leichte Petroleumkohlenwasserstoffe, Abscheidungen von der Verdichtung des Ölgases (s. Bd. **VIII**, 181), beides Stoffe, die auch zur Luftgaserzeugung (s. Bd. **VII**, 407) dienen; 90er Handelsbenzol, das beim Wassergas den anderen Stoffen im allgemeinen vorgezogen wird — oder mischt gasförmige Kohlenwasserstoffe (Erdgas, Methan) zu, wenn sie leicht zur Verfügung stehen. Bei der Beladung mit Dämpfen darf der Taupunkt für diese nicht höher als -5^0 sein, weil sich sonst bei starker Abkühlung ein Teil der Dämpfe wieder abscheidet.

Literatur betreffend Kaltanreicherung: *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 245; **1892**, 5, 24, 430; **1893**, 442, 494; **1894**, 1, 81, 131, 549; **1895**, 129, 457, 554, 562; **1896**, 233. GARNER, *Ind. engin. Chem.* 1921, 58. CHANEY, Gas Journ. **161**, 34. ODELL, Oil Gas Journ. **26**, 26, 122; Amer. Gas Journ. 128, 39.

Die Anreicherung auf heißem Wege geschieht am häufigsten durch Herstellung eines Gemisches von Blauwassergas und Ölgas in einer geschlossenen Anlage (Ölwassergas); die Öldämpfe werden in einem Strom von Kokswassergas zersetzt (s. Ölgas, Bd. **VIII**, 181). Ferner kann man dem Vergasungsdampf bei der gewöhnlichen Wassererzeugung Methan (Erdgas) beimischen; dann reagiert ein ein Teil des Methans mit dem Wasserdampf nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ bzw. $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$ (ODELL, Gas Age Record **65**, 33).

Schließlich wird eine Heißanreicherung erzielt, wenn man den festen Rohstoff der Wassergaserzeugung, den Koks oder Anthrazit, durch bituminöse Kohlen ersetzt (Kohlenwassergas); das entstehende Produkt ist ein Gemisch von Entgasungsgas und blauem Wassergas, weshalb es früher Doppelgas genannt wurde. Ein weiteres Verfahren besteht in der Umwandlung des Kohlenoxyds in Methan.

Literatur betreffend Ölwassergas: GWOSDZ, *Petroleum* **1928**, 859; *Erdöl u. Teer* **1928**, 354. WILLIEN und STEIN, Amer. Gas Journ. **127**, 42; *Chem. metallurg. Engin.* **34**, 676. SCHAAF, Gas Age Record **64**, 145. GRANT, ebenda **65**, 6. GWOSDZ, *Erdöl u. Teer* **1930**, 234. STEDING, *Gas- und Wasserfach* **1930**, 49. GLOVER, Gas Journ. **191**, 702; **192**, 38.

Literatur betreffend Kohlenwassergas: BREISIG, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 509. HUDLER, *Feuerungstechnik* **1923**, 185. WILHELM, *Gas- und Wasserfach* **1923**, 265. RAMBUSH, Gas Journ. **165**, 768. ODELL und DUNKLEY, Bur. Mines Bull. **203**, 1924; Journ. Franklin Inst. **197**, 702. STEPHAN, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 521. SEELEY, *Chem. metallurg. Engin.* **1926**, 218. FULWEILER, Proc. Intern. Conf. bitum. Coal **1926**, 472. MÜLLER, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 760. GWOSDZ, ebenda **1928**, 1233, 1253; *Erdöl u. Teer* **1930**, 234; *Brennstoff-Chem.* **1931**, 150, 169. LANGTHALER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 31. COLLINGE, Gas Aga Record **63**, 6, 13. FISCHER, ebenda **63**, 785. PETTYJOHN, ebenda **64**, 237; **66**, 81. SCHUSTER, *Gas- und Wasserfach* **1930**, 1034.

1. Ölwassergas. Das Ölwassergas hat die Kaltanreicherung fast völlig verdrängen können. Die Anreicherung kann einerseits ohne Rücksicht auf den Taupunkt erfolgen, andererseits lassen sich billigere Anreicherungsmittel verwenden. Wie bei der Ölgaserzeugung können Gasöle (s. Ölgas, Bd. **VIII**, 181) jeglicher Herkunft angewendet werden; in neuerer Zeit benutzt man auch Teere, die man sogar in einfacher Weise im heißen Brennstoffbett crackt (Crackwassergas).

Zur Ausführung des gewöhnlichen Ölwassergasverfahrens schließt man an den Wassergaserzeuger 2 hintereinandergeschaltete, mit Gittersteinen lose ausgesetzte Schächte an, deren erster als Verdampfer (Carburator), der andere als Überhitzer bezeichnet wird. Der Wassergaserzeuger wird bei hoher Brennstoffschicht auf Kohlenoxyd geblasen und das Blasegas mit Luft in den Schächten verbrannt; dadurch erhitzt sich deren Gitterfüllung auf helle Rotglut. Beim Gasen leitet man das Wassergas ebenfalls durch die Schächte und spritzt in den Verdampfer Gasöl ein. Dieses verdampft und zersetzt sich; die Zersetzung wird im Überhitzer vollendet, aus dem das Gas der Reinigung zuströmt.

Das Öl zerfällt bei dem Verfahren geradeso wie bei der Darstellung von Ölgas (s. Bd. **VIII**, 181) in Gas, Teer und Koks; jedoch wirkt der Wasserstoff des Wassergases chemisch auf den Verlauf der Vergasung ein (HEMPEL, *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 156 ff.). Sowohl die gasförmigen wie die flüssigen Spaltungsprodukte addieren im Entstehungszustande beträchtliche Mengen Wasserstoff, u. zw. mit dem Partialdruck des letzteren steigend. Unter gewöhnlichen Verhältnissen beträgt diese Addition 30–40 *l* Wasserstoff für 100 *g* Öl. Steigert man den Partialdruck, so tritt die Addition vornehmlich an den flüssigen Spaltungserzeugnissen, am Teer, ein. Der praktische Erfolg dieser Vorgänge besteht in der Verringerung der Ausbeute an Gas, Teer und Koks; doch ist das Gas reicher an Kohlenwasserstoffen und daher heizkräftiger als das entsprechende Ölgas; Wasserstoff wird aus dem Öl gar nicht abgespalten. HEMPEL (l. c.) fand z. B. folgende Zahlen für die Vergasung im Wasserstoffstrom im Vergleich zum entsprechenden Gemisch von Wasserstoff und Ölgas:

Ursprung des Öles	Ausbeute für 100 *g* Gasöl							Verbrennungswärme mal Gasausbeute	100 *g* Öl addieren *l* H_2
	Gas einschl. des H_2 *l*	Teer *g*	Koks *g*	C_nH_m (C_2H_4) *l*	CH_4 *l*	C_2H_6 *l*	H_2 *l*		
Messel									
Vergast in H_2	142,9	25,83	2,37	20,02	27,49	11,06	–	1 082 900	29,87
gemischt	169,2	38,53	5,41	16,21	26,43	3,07	11,37	983 560	–
Pechelhorn									
Vergast in H_2	155,2	23,04	3,85	21,50	34,92	8,35	–	1 169 000	33,78
gemischt	181,4	33,38	3,63	16,65	27,00	4,06	11,67	1 020 120	–
Riebeck									
Vergast in H_2	134,2	36,93	3,49	16,02	32,96	5,37	–	961 000	33,30
gemischt	162,9	43,62	6,72	12,36	24,62	3,02	11,90	884 020	–
Rumänien									
Vergast in H_2	140,6	38,07	1,08	15,31	27,93	11,31	–	967 160	33,35
gemischt	168,9	48,36	3,91	12,11	24,30	3,71	11,15	902 180	–
Borneo									
Vergast in H_2	155,1	36,42	4,77	13,81	30,42	7,28	–	987 300	40,33
gemischt	181,2	47,04	5,88	9,67	25,13	2,03	12,07	894 140	–

BARIL (Gas Age Record **63**, 519) gibt an, daß die Ausbeuten im Betrieb um 3—4% höher liegen als die Laboratoriumsergebnisse. Die besten Gasausbeuten werden zwischen 650 und 900° erhalten; das meiste Naphthalin bildet sich bei 750°.

Wird zum Carburieren Gasöl benutzt, das vorher zum Auswaschen von Naphthalin aus rohem Stadtgas diente, dann soll der Naphthalingehalt des Ölwassergases nicht höher sein als bei Anwendung von frischem Gasöl (Het Gas **1931**, 249; THOMAS, Gas World **1928**, 510).

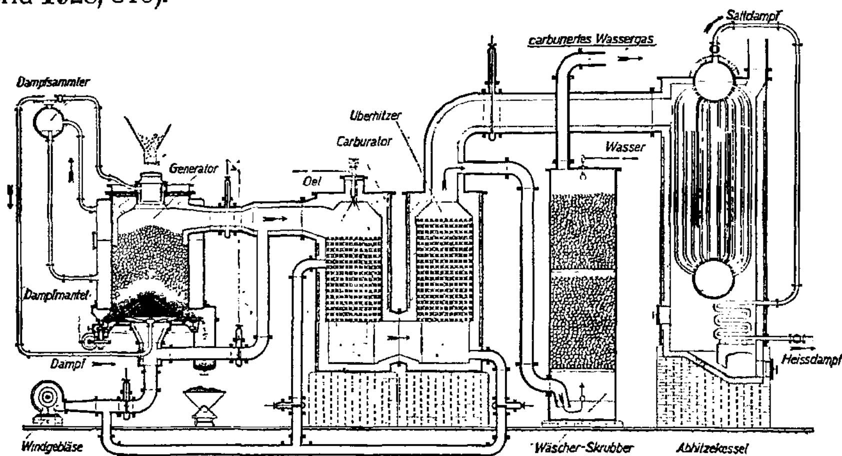


Abb. 101 *a*.

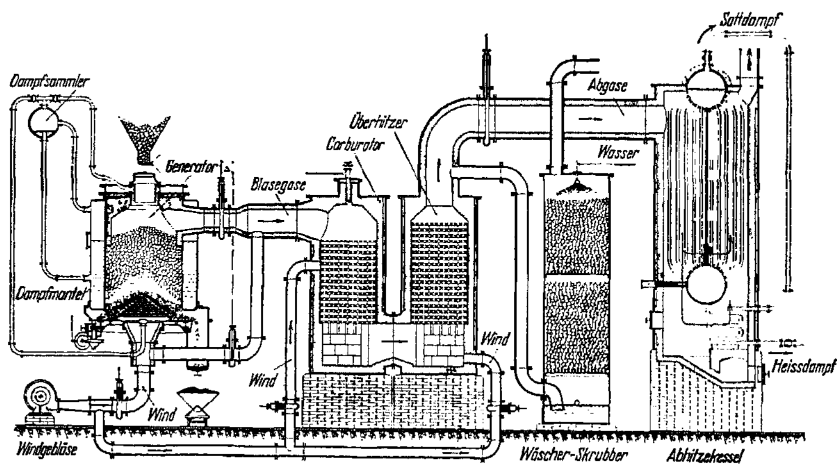


Abb. 101 *b*.

Abb. 101 *a* und *b*. Schematische Darstellung einer Generatoranlage zur Erzeugung von carburiertem Wassergas aus Koks und Gasöl der JULIUS PINTSCH A. G., Berlin.

Als Beispiel für die Vorrichtungen zur Ölwassergaserzeugung dient Abb. 101.

Die Abb. 101 *a* bringt die Periode des Gasens. Der Dampf wird abwechselnd von unten und oben eingeblasen. Gleichzeitig wird in den bei der vorangegangenen Blaseperiode aufgeheizten Carburator Öl eingespritzt, dessen Dämpfe vom Blauwassergasstrom aufgenommen werden. Teilweise schon im Carburator, hauptsächlich aber im Überhitzer vercrackt das Öl zu Ölgas. Das dabei entstehende Mischgas (carburiertes Wassergas) wird im Wäscherskrubber gekühlt und gereinigt. In der Abb. 101 *b* ist die Anlage während der Arbeitsperiode des Heißblasens wiedergegeben. Das Windgebläse liefert die Luft für die Verbrennung des Kokses im Generator. Das in den Blasegasen enthaltene Kohlenoxyd wird im Carburator und Überhitzer mit Sekundärwind verbrannt, wodurch sich diese beiden Teile der Anlage aufheizen. Anschließend erfolgt Dampferzeugung im Abhitzekessel durch die vollständig verbrannten, heißen Abgase. Außerdem wird auch im Generatormantel Dampf erzeugt.

Die Temperatur des Verdampfers und Überhitzers ist für die Zersetzung des Öles sehr wichtig. Sie soll zwischen 700 und 800° liegen; doch empfiehlt es sich, näher an 800° zu bleiben. Die Ölzersetzung erfordert nicht viel Wärme. So fand TEODOROWICZ bei Anwendung galizischen Öles

(etwa 0,45 *kg* für 1 m^3 Gas) im Verdampfer zu Beginn des Gasens 728° und zu Ende 724,7°. Da die Gittersteine besonders im Verdampfer allmählich durch und durch mit Kohlenstoff durchsetzt werden, ist es der Wärmeleitfähigkeit wegen gut, sie wenigstens im Oberteil des Verdampfers oft auszuwechseln. Beim Überhitzer genügt zeitweiliges Ausbrennen. Wasserhaltiges Gasöl zerstört die Gittersteine im Oberteil des Verdampfers; Rohöl wirkt wegen seines Benzingehalts noch stärker ein. So fand TEODOROWICZ (l. c.) schon nach 5monatigem Betrieb mit Rohöl die Obersteine im Verdampfer völlig zu Schutt zerfallen.

Die Zusammensetzung des angereicherten Gases ändert sich während des Gasens. So fand HOLGATE (*Journ. f. Gasbel.* **1901**, 937) bei einer STRACHE-Anlage in Halifax:

nach 2′	12,0% C_nH_m;	22,35% CH_4;	33,4% CO;	27,9% H_2;	0,4% CO_2;	3,55% N_2;	0,4% H_2S
„ 6½′	1,2% „	2,12% „	34,8% „	52,6% „	5,6% „	3,28% „	0,4% „

Für die Ausbeuten der Praxis mögen folgende Angaben als Beispiele dienen: SOSPISIO (*Journ. f. Gasbel.* **1905**, 220) erhielt in Triest mit einer DELLWIK-FLEISCHER-Anlage, der ein Verdampfer und Überhitzer angegliedert waren, aus 0,514 *kg* Koks und 0,349 *kg* Öl 1 m^3 Gas von 5000 *Kcal.* Verbrennungswärme, das enthielt: 8,3% C_nH_m; 1,36% CH_4; 32,2% CO; 36,9% H_2; 2,4% CO_2; 0,2% O_2; 6,4% N_2.

Eine Anlage nach HUMPHREYS und GLASGOW in Lemberg ergab nach TEODOROWICZ (*Journ. f. Gasbel.* **1908**, 673):

		Galizisches Gasöl		Galizisches Rohöl
Verbrauch für 1 m^3 Gas: an Öl	*kg*	0,4483	0,4586	0,4689
„ Koks	*kg*	0,6707	0,6433	0,5225
Heizwert des Gases	*Kcal.*	5069	5129	5133
Schwefel in 100 m^3	*g*	n. b.	n. b.	106,4
Spez. Gew. des Gases		n. b.	n. b.	0,69
Im Gas: C_nH_m	%	9,25	9,81	10,24
CH_4	%	17,97	17,5	16,51
CO	%	31,2	31 44	30,34
H_2	%	31,71	32,88	31,38
CO_2	%	4,6	4,34	4,27
O_2	%	0,3	0,38	0,45
N_2	%	4,99	3,65	6,81

Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines heizkräftigen Wassergases übt die CALIFORNIAN LIGHT AND FUEL CO., San Franzisco, aus, indem sie schweres Ölgas darstellt und es im Gemisch mit Dampf überhitzt (*Journ. f. Gasbel.* **1914**, 139). Für 1 m^3 Gas braucht man einschließlich des zur Dampferzeugung nötigen Brennstoffs 1,5—2 *l* Öl und erhält ein Gas mit 2,0% CO_2; 8,0% C_nH_m; 32,0% CH_4; 49,0% H_2; 4,0% CO; 0,2% O_2; 4,8% N_2, 5910 *Kcal.* Heizwert (wohl Verbrennungswärme) und 0,426 *spez. Gew.*, das also einem guten Steinkohlengas sehr nahe kommt.

Literatur: GOULDEN, *Journ. Gaslight* **1891**, 950; GLASGOW, ebenda **1891**, 952; HEMPEL, *Journ. f. Gasbel.* **1893**, 465; LEWES, ebenda **1894**, 108; DÜRRE, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1893**, 794; GLASGOW, *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 259; BUNTE, ebenda **1894**, 465; STELFOX, ebenda **1895**, 105; WOODALL, ebenda **1897**, 583; LEYBOLD, ebenda **1898**, 509; HIPPER, ebenda **1899**, 257; STRACHE, ebenda **1904**, 696; GRAEFE, *Petroleum* 3, 194; VAN ROSSUM, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 476; *Journ. Gaslight* **1905**, 225; **1907**, 79.

D. R. P.: MORSE 51105; JERZMANOWSKI 56400; DANNERT 180 623, 217 280; 227 399; CAPRON 192 034; GLASGOW 247 156. Gaserzeuger: HANLON 34075; LOOMIS 52712; FOURNESS 71662, 72172; DWORKOWITSCH 73201; GOBBE 75739; STRACHE 217 205; ANDRIESSEN 230 190.

2. Kohlenwassergas. Die Vergasung von Steinkohle im Wassergaserzeuger wurde in Deutschland schon in den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts durch BLASS und die EUROPÄISCHE WASSERGASGESELLSCHAFT versucht, hatte aber damals infolge der günstigen wirtschaftlichen Verhältnisse wenig Erfolg, weil sich gegenüber der Verwendung von Koks und Anthrazit Betriebsschwierigkeiten ergaben, deren Überwindung keinen Anreiz bot. Später hat sich STRACHE eingehend mit der Doppelgas-Erzeugung beschäftigt, aber erst neuerdings fand sein Verfahren breiteren Eingang in die Praxis, weil man einerseits in dem neuen Weg eine Verbilligung der Brennstoffkosten erwartete, andererseits die Stadtgaserzeugung auf den günstigeren Generatorbetrieb umzustellen hoffte, was eine Erniedrigung der Kapitalanlage brachte. Schon 1913 wurden in England rohe, wenig backende Steinkohlen in größerem Umfange auf Wassergas verarbeitet, u. zw. in Generatoren nach TULLY.

Über dem Vergasungsraum befand sich eine hohe, von Wärmespeichern umgebene Entgasungsretorte; durch den Wärmespeicher zogen die Blasegase und heizten so den Entgasungsschacht. Die Kohle erfährt dementsprechend zuerst eine Entgasung, beinahe eine Art Schwelung; der sich dabei bildende Koks sinkt in den Vergasungsraum und wird hier in der gewöhnlichen Weise in Wassergas umgesetzt. Das Wassergas läßt man durch die Kohlenschicht aufsteigen, wobei es die Entgasung unterstützt und sich mit dem Entgasungsgas mischt; die Blasegase werden unmittelbar über dem Vergasungsraum abgezogen, dienen also, wie bereits erwähnt, lediglich zur Außenbeheizung der Entgasungszone. Die Vermengung der beiden Teilvorgänge, Entgasung und Vergasung, finden wir bei allen Verfahren grundsätzlich wieder. Die Abänderungen gegenüber dem gewöhnlichen Wassergasbetrieb ergeben sich aus den Eigenarten der bituminösen Kohlen, vor allem ihrer Backfähigkeit.

Die Erzeugung des Gemisches von Ent- und Vergasungsgas, genannt Kohlenwassergas, bietet gegenüber der Herstellung des gleichen Endproduktes durch Mischen von Steinkohlendestillationsgas aus Retorten oder Kammern mit Blauwassergas auch energetische Vorteile.

Nach SCHUSTER (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 713; **1930**, 1033) liefert ein Entgasungsofen durchschnittlich 24,6% der Verbrennungswärme der eingebrachten Kohle in Form von Reingas (gebundene Wärme), 6,3% im Teer und 67,6% im Koks; da 10,1% des Kokses, bezogen auf den oberen Heizwert der Einsatzkohle, im Generator auf Heizgas für den Entgasungsofen verarbeitet werden müssen, beträgt die Ausbeute an gebundener Wärme in Form von Reingas, Teer und Verkaufs- oder Wassergaskoks 24,6 + 6,3 + 67,6 − 10,1 = 88,4%. Wird der Koks, dessen Verbrennungswärme 67,6 − 10,1 = 57,5% der Kohlenverbrennungswärme beträgt, restlos auf Blauwassergas verarbeitet, dann ergibt sich bei einem Wassergasgenerator-Wirkungsgrad von 68,4% folgende Aufteilung der Verbrennungswärme:

Ofengas	24,6%	zusammen 70,2%, wovon 63,9% in Gasform anfallen, während die Verluste 29,8% des Kohlenheizwertes betragen.
Teer	6,3%	
Wassergas	39,3%	

Wird die Kohle im Kohlenwassergaserzeuger direkt restlos vergast, dann gewinnt man 70,7% in Gasform, und die Verluste betragen bloß 23,0% des Kohlenheizwertes, weil wieder 6,3% im Teer gebunden sind. Der Energiegewinn beträgt mithin 29,8 − 23,0 = 6,8% der Verbrennungswärme der Einsatzkohle.

Um einen möglichst reibungslosen Betrieb zu erreichen, kann man entweder eine entsprechende Auswahl der Kohlen vornehmen oder die Konstruktion der Generatoren so gestalten, daß auch Kohlen mit an sich ungünstigen Verarbeitungseigenschaften ohne Schwierigkeiten durchgesetzt werden.

Nach MEZGER und PAYER (*Gas- und Wasserfach* **1930**, 1) sind Kohlen für den Wassergasprozeß gut geeignet, wenn sie nicht blähen oder treiben, keine bedeutende Backfähigkeit besitzen, Gas und Teer zwischen 300 und 600°, also bei möglichst niedriger Temperatur, abgeben, möglichst viel Teer und Gas im Verhältnis zum zurückbleibenden Koks enthalten, Gas mit hohem Heizwert abgeben, leicht vercrackbaren Teer, der hochwertiges Teergas erzeugt, entbinden, Asche mit hohem *Schmelzp.* liefern. Die beiden Forscher geben auch eine Versuchseinrichtung zur Bestimmung der vorgenannten Kohleneigenschaften an.

Von den betrieblichen Hilfsmitteln zur Erleichterung der Arbeitsweise seien genannt:

Das wechselnde Auf- und Abwärtsgasen (s. S. 367); es entsprang der Beobachtung, daß beim einseitigen Gasen die heiße Zone allmählich im Brennstoffbett emporstieg, was zu einer stärkeren Schlackenbildung in den höheren Schichten führte.

Das Windgasen (blow-run); vor Beendigung der Blaseperiode wird das Abgasventil geschlossen, und die hochwertigen Heißblasegase werden der Nutzgas-

leitung zugeführt. Dadurch wird die in den Heißblasegasen enthaltene Energie teilweise für die Nutzgaserzeugung gewonnen, was wichtig ist, weil im allgemeinen die Verluste in den Heißblasegasen bei den Kohlenwassergaserzeugern größer sind als bei Blauwassergasgeneratoren. Ferner konnte die Verschlackung an den Wänden herabgesetzt werden.

Das Rückstromgasen (back-run); Teilperioden des Gasens werden unter Rückführung von Wärme durch den über die Wärmespeicher geleiteten Wasserdampf beim Abwärtsgasen ausgeführt. Auch diese Maßnahme trägt dazu bei, günstigere Temperaturverhältnisse zu schaffen, wodurch sich die Gefahr der Verschlackung verringert und letzten Endes die Vergasungsleistung gesteigert wird.

Bei großem Schachtdurchmesser traten in der Mitte unwirksame Kerne auf, was man durch Einbau von Pfeilern aus feuerfestem Stoff an die Stelle des schädlichen Kernes zu vermeiden trachtet. Da das Backvermögen der Kohle mit feinem Korn ansteigt, muß stückige Kohle vergast werden. Ebenfalls ist niedrige Windgeschwindigkeit gut.

In Abb. 102 ist ein neuzeitlicher Kohlenwassergaserzeuger der BAMAG-MEGUIN A. G., Berlin (*Brenstoff-Chem.* **1932**, 273), als Beispiel für die Generatoren dieser Gruppe dargestellt. Der Generator ist mit einem Drehrost mit trockener Ascheaustragung und außerdem mit einer automatischen Kohlenbeschickung versehen. Da die Kohle, wenn sie stark backt, bei hohem Entgasungsschacht leicht hängen bleiben würde, strebt der neue Generator die Entgasung der aufgegebenen Kohle in möglichst dünner Schicht an. Der obere Schwelschacht ist fast ebenso groß ausgeführt wie der Vergasungsraum. Blähende Kohlen können daher bequem nach oben ausweichen. Außerdem sorgt ein Rührarm *R* dafür, daß die Kohlenoberfläche stets offen bleibt, was den Gasdurchgang über den ganzen Querschnitt gleichmäßig gut verteilt. Da die Hauptentgasung der Kohle im allgemeinen an der Trennungszone von Ent- und Vergasungsraum vor sich geht, fördert die ungefähr gleiche Breite der beiden Schächte den Schwelvorgang. Der Generator besitzt ebenfalls einen Pfeiler, der auf den Rost gestützt ist, zum Teil durch den Wind gekühlt wird und am oberen Ende Auslaßschlitze für die Luft besitzt. Die ausströmende Luft strömt von der Mitte gegen die Generatorwand durch die Brennstoffschicht und hilft mit, die schwarze Kernbildung, die schon durch den Pfeiler vermieden werden soll, zu verhüten.

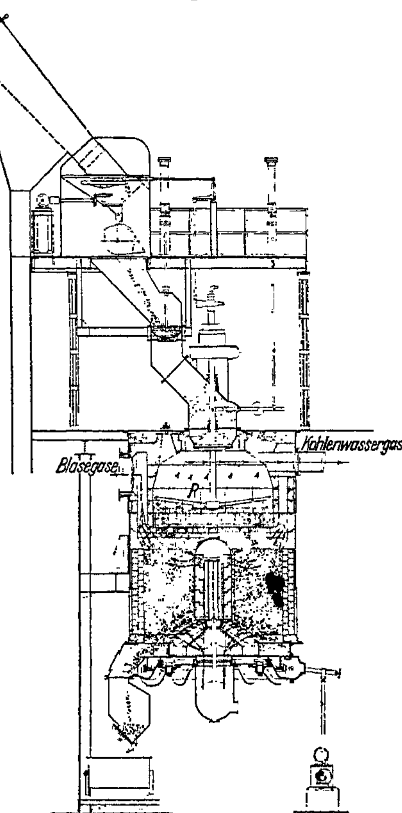


Abb. 102. Kohlenwassergaserzeuger mit automatischer Beschickung der BAMAG-MEGUIN-A. G., Berlin.

Die Zusammensetzung von Kohlenwassergas ohne und mit Teercarburierung entspricht im Durchschnitt der nebenstehenden Übersicht.

	Ohne Teercarburierung	Mit Teercarburierung
CO_2	5,0%	5,5%
O_2	0,3%	—
C_mH_n	1,0%	1,8%
CO	33,0%	29,8%
H_2	48,7%	44,1%
CH_4	4,5%	11,0%
N_2	7,5%	7,8%
H_o	2900 *Kcal/m*³	3635 *Kcal/m*³

Selbstverständlich läßt sich der Heizwert durch teilweise Koksentnahme steigern, wodurch auch eine Änderung der Gaszusammensetzung eintritt (Omgas).

Große Bedeutung kommt den Verfahren zu, die staubförmige Brennstoffe verarbeiten können; wenngleich auch Koksstaub u. dgl. vergast werden können, bildet doch Kohlenstaub, insbesondere von Braunkohle, das wichtigste Rohmaterial.

Nach dem Verfahren der *I. G.* (WINKLER-Generator; *D. R. P.* 437 970, 443 445) wird das Vergasungsmittel (Luft, Dampf) mit solchem Druck eingeblasen, daß der Staub in ständiger Bewegung bleibt und in einem flüssigkeitsähnlichen Zustande vergast wird. Die entstehende Asche wird vom Gasstrom mitgerissen und in einer Abscheidungskammer gesammelt. Das Verfahren verspricht günstige wirtschaftliche Aussichten, weil der feste Rohbrennstoff auch Stücke von Erbs- und Nußgröße enthalten kann, ohne daß der einwandfreie Betrieb gestört wird. Demnach ist eine kostspielige Aufbereitung des Rohmaterials nicht erforderlich, im Gegensatz zu den noch zu besprechenden Verfahren, bei denen die Vergasung in einer Art Schwebezustand erfolgt, weswegen die Kohle bis zu feinster Korngröße gemahlen werden muß. Die Verarbeitungsleistung eines WINKLERschen Hochdruckgenerators beträgt nach Angaben von KRAUCH bei 12 m^2 Schachtquerschnitt 750 *t* Rohbraunkohle in 24[h] (vgl. Bd. I, 380).

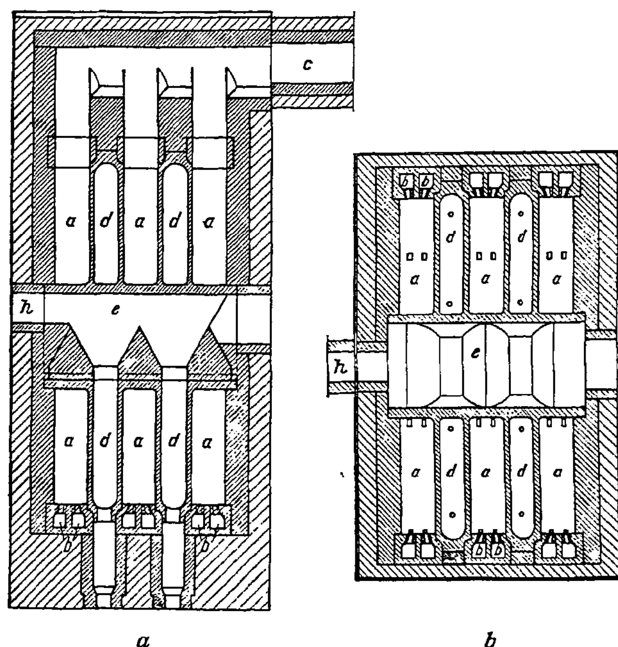


Abb. 103. Rundzellen-Wassergaserzeuger von O. HELLER. *a* senkrechter, *b* waagrechter Querschnitt durch die Versuchseinheit.

Von den sonstigen Vorschlägen zur Wassergaserzeugung aus Brennstaub hat die Arbeitsweise von O. HELLER bisher die beste praktische Entwicklung durchgemacht. Der nach ihm benannte Rundzellengenerator hat sich in längerem technischem Versuchsbetriebe bewährt. Abb. 103 *a* zeigt einen senkrechten, Abb. 103 *b* einen waagrechten Querschnitt durch eine Versuchseinheit dieses Generators. Die Heizzellen *a* sind von je einem Paar Kreiskanälen *b* umgeben; in einem davon strömt die Verbrennungsluft, in dem anderen das zur Außenbeheizung der Vergasungsräume dienende Generatorgas, beide auf etwa 500° vorgewärmt. Sie treten durch tangential gerichtete Düsenpaare in die Zellen *a*, wo die Verbrennung erfolgt. Die Verbrennungsgase ziehen durch den Fuchs *c* oben ab. Zwischen den Heizzellen *a* liegen die Gaskammern *d*, die mit dem Mittelkanal *e* verbunden sind, der ohne Anschluß an die Heizzellen durch die ganze Versuchseinheit hindurchreicht und zur Abführung des erzeugten Wassergases mit einer Absaugleitung *h* verbunden ist. Abb. 104 bringt einen senkrechten Schnitt durch eine Heizzelle *a* mit den Verteilungskanälen *b* für Heizgas und Verbrennungsluft. Diese wird durch die ausgemauerte Leitung *g*, jenes durch *f* zugeführt. Schließlich stellt Abb. 105 einen senkrechten Schnitt durch eine Vergasungszelle *d* dar. Außerdem sind darin die Strömungsrichtungen des Brennstaubes und des Vergasungsdampfes schematisch angedeutet. Der Brennstaub wird durch den Trichter *k* in den Bunker *l* übergeführt und an dessen Bodenauslaß mittels einer elektrisch betriebenen Förderschnecke und eines darunter liegenden Dampfinjektors durch ein Rohr aus feuerbeständigem Metall an einer Stelle tangential in die Zelle *d* eingeblasen (Zuteilvorrichtung *m*).

Ebenfalls tangential wird durch die feuerfesten Metalldüsen *i*, die zu mehreren angeordnet sind, überhitzter Wasserdampf eingeblasen. Das Wassergas bildet sich während der kreisenden Bewegung der eingeblasenen Stoffe und entweicht durch *e* und *h*. Der Aschenabzug *j* wird neuerdings nicht mehr ausgeführt, weil er sich als überflüssig erwiesen hat; das Gas nimmt nämlich den Aschenstaub mit und muß nachträglich entstaubt werden. Aus 1 *kg* Grudekoksstaub mit 2% Feuchtigkeit wurden etwa 2,5 m^3 Wassergas erhalten, das aus 50—55% Wasserstoff und 30—40% Kohlenoxyd besteht und eine Verbrennungswärme von 2400—2800 *Kcal*/m^3 besitzt (THAU, *Braunkohle* **1931**, 673; *Gas- und Wasserfach* **1931**, 385; Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades **142**, 1709).

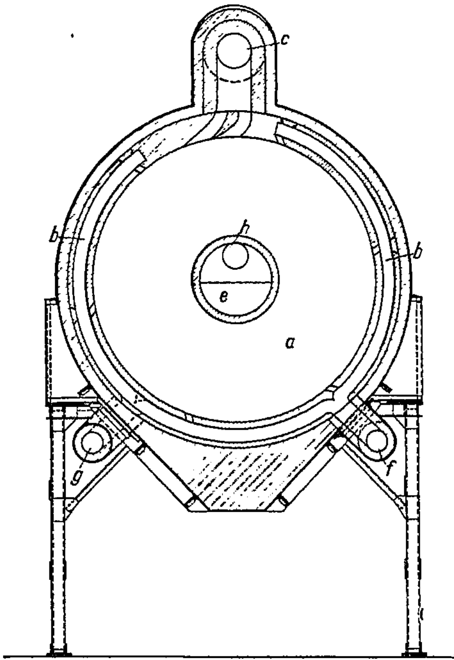


Abb. 104.
Rundzellen-Wassergaserzeuger nach O. HELLER. Schnitt durch eine Heizzelle.

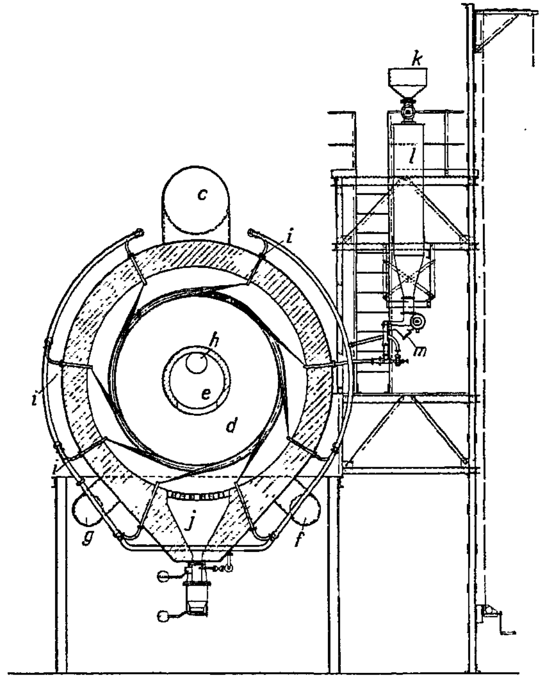


Abb. 105. Rundzellen-Wassergaserzeuger nach O. HELLER. Schnitt durch eine Vergasungszelle mit schematischer Andeutung der Strömungen.

HILLEBRAND und JULIUS PINTSCH (*D. R. P.* 422 999, 470 653) vergasen in einem Wälzgasdampfstrom, der stark überhitzt wird und so die erforderliche Wärme liefert. Das Verfahren erinnert an die Spülgasschwelung (s. dort). LICHTENBERGER und BOLZ (*D. R. P.* 494 675) benutzen ein Schmelzbad von Kochsalz, wo die Vergasung erfolgt.

Der Generator von HELLER und der *Bamag*-MEGUIN A.-G. (*Braunkohle* **1928**, 204) arbeitet im umschichtigen Wechselbetrieb; auf die Aufheizung des als Wärmespeicher ausgebildeten Vergasungsraumes folgt eine Periode der Gaserzeugung u. s. w.

Literatur betreffend Vergasung von Brennstaub: GWODSZ, *Chem.-Ztg.* **1927**, 585, 606; *Erdöl u. Teer* **1927**, 727; *Feuerungstechnik* **1927**, 304; *Brennstoff-Chem.* **1928**, 184; RAMSEY, Ind. Chemist and chem. Manufacturer **5**, 156.

3. Die letzte Art der Anreicherung des Wassergases besteht in der Umwandlung des Kohlenoxyds in Methan. Ist man imstande, diese Umwandlung quantitativ zu gestalten, so steigt die Verbrennungswärme des Gases theoretisch von 3067 *Kcal.* auf 9400 *Kcal.*, der Heizwert von 2824 *Kcal.* auf 8500 *Kcal.* Außerdem verliert das Gas dadurch seine Giftigkeit.

SABATIER und SENDERENS haben festgestellt, daß Kohlenoxyd, wenn es bei Gegenwart von Wasserstoff über 250° warmes, frisch reduziertes Nickel geleitet wird, in Methan übergeht: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 51100$ *Cal.* Kohlendioxyd verhält sich bei über 300° ebenso: $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 41200$ *Cal.* (s. auch Bd. **VII**, 535). Die Temperatur darf nicht wesentlich höher getrieben werden, weil sonst das Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. MAYER und ALTMAYER (*Journ. f. Gasbel.* **1909**, 238) haben nämlich gefunden, daß Methan entsteht, wenn man auf Nickel oder Kobalt Kohlenstoff niederschlägt und dann Wasserstoff darüberleitet. Die Reaktion ist jedoch umkehrbar. Schon bei 400° sind 14% des Methans wieder in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen, und bei 1000° ist der Zerfall fast vollendet. Es hat auch keinen Zweck, höhere Temperaturen anzuwenden; denn nach Versuchen von MAYER und HENSELING (ebenda **1909**, 194) beginnt die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff schon bei 180–190° und ist bei 250° vollständig. Gleichgewichtswerte konnten die Verfasser nicht feststellen, da die Reaktion $CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$ von Nebenreaktionen begleitet wird. Wendet man statt des Nickels Kobalt an, so ist die Umsetzung erst bei 350° vollendet. Die Reaktion $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ setzt ebenfalls bei niedriger Temperatur ein, erreicht jedoch bei 408° den Höchstwert mit 49,11%. Steigert man die Temperatur weiter, so geht der Methangehalt wieder zurück. JOCHUM (*Journ. f. Gasbel.* **1914**, 73) hat die Reaktionen sorgfältig nachgeprüft und gefunden, daß das Verhältnis $CO : H_2$ etwa 1 : 5, die Temperatur 270 bis 280° betragen muß. Ist Kohlenoxyd im Überschuß vorhanden, so tritt mit steigender Temperatur ein steigender Zerfall in Kohlenstoff und Kohlendioxyd ein.

ELWORTHY und WILLIAMSON haben zuerst versucht, die Arbeiten von SABATIER und SENDERENS technisch zu verwerten (*E. P.* 12461 [1902], 14333 [1904]; *D. R. P.* 161 666, 183 412, 190 201, 191 026); später hat auch SABATIER Patente darauf entnommen (*D.R.P.* 217 147; *F. P.* 400 656; s. auch Le Monit. de l'ind. du gaz **1906**, 1, 27). Die Arbeiten scheiterten jedoch daran, daß man Wassergas als solches verwendete, welches $CO : H_2$ wie 1 : 1 enthielt, während die Theorie $CO : H_2 = 1 : 3$ und die Praxis (JOCHUM, l. c.) gar 1 : 5 fordert. Ferner wurde der Katalysator schon nach kurzer Zeit durch die Schwefelverbindungen des Gases vergiftet und überzog sich außerdem bald mit Kohlenstoff, der reaktionshindernd wirkte. Die 1909 gegründete CEDFORD GAS PROCESS Co. hat nun das Verfahren technisch weiter ausgebildet und in einer Versuchsanlage durchgeführt (ERDMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 737). Das Wassergas wird durch Waschen mit Wasser und Filtration durch Sägemehl gereinigt und durch Einpressen in Wasser unter 10 *Atm.* oder Druckverflüssigung und Druckabsorption nach BEHRENS (*D. R. P.* 226 942) von Kohlendioxyd befreit. Es enthält dann etwa 41% CO, 54% H_2 und 5% N_2. Darauf trennt man es in einer LINDE-Kältemaschine in einen kohlenoxydreichen Teil mit 93–94% CO und 7–6% N_2 und einen wasserstoffreichen Teil mit 17% CO, 79% H_2 und 4% N_2. Bei der Abkühlung bleiben die Schwefelverbindungen in festem Zustande zurück. Den wasserstoffreichen Teil leitet man durch Quarzrohre von 1,5 *m* Länge und 12 *cm* Durchmesser, deren jedes 200 *g* fein verteiltes Nickel enthält und durch elektrische oder Ölbadheizung auf 280–300° gehalten wird. Die Umwandlung vollzieht sich dann quantitativ, und man gewinnt ein Gas, das z. B. enthält: 0,6% CO_2, 31,8% CH_4, 61,4% H_2, 6,2% N_2. Heizwert 4293 *Kcal.* Genügt dieser Methangehalt nicht, so wird dem Gase von neuem Kohlenoxyd zugesetzt und die Behandlung im Kontaktrohr wiederholt. Auf diese Weise kann man zu Gasen mit 76% Methan kommen. Allerdings wird bei der Reaktion $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ eine große Wärmemenge (51100 *Cal.*) frei; doch kann man diese zur Vorwärmung des Gasgemisches benutzen, so daß der Wärmeverlust nicht so groß wird. Das Verfahren hat bisher keine Anwendung im großen gefunden (s. hierzu auch: Bd. **VII**, 341).

Anwendung des Wassergases. Das Blauwassergas wird hauptsächlich zu industriellen Zwecken benutzt, u. zw. vor allem für Metallbearbeitung. Man bedient sich seiner Flamme zum Schweißen, Löten, Härten und Glühen, zum Glasblasen, Schmelzen von Flüssen und Metallen und ähnlichen Arbeiten, die hohe Temperaturen erfordern. Gelegentlich benutzte man es auch zur Erzeugung von Wassergasglühlicht; derartige Gaswerke sind z. B. in Leverkusen (*Journ. f. Gasbel.* **1911**, 785), in Radkersburg (Österreich) und einigen nordböhmischen Orten (Z. öster. Gasverein **1908**, 250) in Betrieb (s. dazu auch KAISER, Gesundheitsing. **1907**, 215). GERDES (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1891**, 821) berichtet auch über die Verwendung des Wassergases zum Heizen und Kochen in der Nervenheilanstalt von KAHLBAUM in Görlitz. Ferner wird das Wassergas dort, wo es zu industriellen Zwecken dient, oft als Motortreibmittel angewendet. Blaues sowohl wie angereichertes Wassergas wird in großen Mengen dem Steinkohlenleuchtgas zugesetzt und das Mischgas zur allgemeinen Gasversorgung benutzt; Kohlenwassergas dient auch für sich zur Stadtgasversorgung.

In neuerer Zeit verwendet man Blauwassergas in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Wasserstoff (s. Ammoniak, Bd. **I**, 378 und Wasserstoff, Bd. **X**, 379, ferner für Methanol, Bd. **VII**, 541; s. auch Kohleveredlung, Bd. **VII**, 647).

Ferner kann Wassergas zur Erzeugung von Ruß benutzt werden (FISCHER und DILTHEY, *Brennstoff-Chem.* **1927**, 388; **1928**, 24).

Literatur betreffend Verwendung von Wassergas: STOESSER, Metall **1920**, 21 (Gießereibetrieb). SCHMIDT, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1921** 418 (Anwärmen, Glühen, Schmelzen, Härten,

Schweißen). FISCHER, *Ind. engin. Chem.* **1925**, 574 (flüssige Brennstoffe). FIELDNER, Amer. Gas Journ. **126**, 179 (flüssige Brennstoffe im Sommerbetrieb unausgenutzter Anlagen). NASH, *Chem. Trade Journ.* **81**, 205 (flüssige Brennstoffe). BOUILLANT, Science et Ind. **1927**, Sondernummer 151 (Automobil- und andere Motoren). ODELL, Gas Age Record **63**, 37, 48 (Synthese von Kohlenwasserstoffen).

Literatur: QUAGLIO, Das Wassergas als Brennstoff der Zukunft. Wiesbaden 1880. — NAUMANN, Die Heizungsfrage mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung. Gießen 1881. — LANG, Vorgänge bei der Wassergas- und Heizgasbereitung. Diss. Gießen 1888. — LAFFONT, Le gaz d'eau. Paris 1888. — THWAITE, Gaseous fuel including watergas. London 1889. — HENRIVAUX, Contributions à l'étude du gaz à l'eau. Tours 1890. — STRACHE, Das Wassergas. Wien 1896. — RACINE, Die Gefahren des Wassergases und deren Verhütung. Düsseldorf 1896. — HUMPHREYS und GLASGOW, Carburetted watergas and carbonmonoxide. London 1897. — GEITEL, Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik. 3. Aufl., Berlin 1900. — CLAUSS, Wassergaserzeugung im kontinuierlichen Betrieb. Berlin 1900. — V. JÜPTNER, Beitrag zur Theorie des Generator- und Wassergases. Stuttgart 1904. — MUHLERT und GWOSDZ, Leucht- und Wassergasindustrie. Halle a. d. Saale 1920. — TRENKLER, Gaserzeuger. Berlin 1923. — RAMBUSH, Modern Gas Producers. London 1923. — GRAEFE, Chem. Technologie der Brennstoffe. Dresden und Leipzig 1927. — STRACHE und ULMANN, Technologie der Brennstoffe. Leipzig und Wien 1927. — MUHLERT und DREWS, Technische Gase. Leipzig 1928. BERTELSMANN und SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe. Berlin 1930. — GWOSDZ, Kohlenwassergas. Halle a. d Saale 1930. — SCHUSTER, Energetische Grundlagen der Gastechnik. Halle a. d. Saale 1932.

Fritz Schuster (W. Bertelsmann).

Wasserglas s. Bd. IX, 518.

Wasserreinigung s. Wasser, Bd. X, 305, und Abwasser, Bd. I, 62.

Wasserstoff, *H*, Atomgewicht 1,00777 (MOLES), ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit bläulicher, kaum sichtbarer, jedoch sehr heißer Flamme; er unterhält die Verbrennung nicht. Der Wasserstoff ist das leichteste Gas, das wir kennen; 1 *l* wiegt bei 0° und 760 *mm* unter 45° geogr. Breite 0,089947 *g* (THOMSEN, 1896), 0,089869 *g* (MORLEY). Auf Luft = 1 bezogen, beträgt die Dichte des Wasserstoffs 0,06960 (RAYLEIGH), Wasserstoff ist somit 14,38 mal leichter als Luft. Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei konstantem Druck, bezogen auf das gleiche Gewicht Wasser, ist 3,4090 bei Temperaturen von 12—198° (REGNAULT), das Verhältnis *k* der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen 1,4080 (LUMMER und PRINGSHEIM). Der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffs ist 0,0036562 ± 0,0000010001 (JOLLY). Wasserstoff leitet die Wärme 7 mal besser als Luft (STEFAN).

Molekularer Wasserstoff besteht nach BONHOEFFER und HARTECK (*Ztschr. physikal. Chem.* **4 B**, 113, **5 B**, 292 [1929]) (ebenso wie Helium) aus 2 Modifikationen, dem o- und p-Wasserstoff, die sich in ihrem physikalischen Verhalten, namentlich in ihrer Wärmeleitfähigkeit, deutlich voneinander unterscheiden. Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur befinden sich die beiden Modifikationen im Gleichgewicht, und zwar kommt hierbei 1 Tl. p-Wasserstoff auf 3 Tl. o-Wasserstoff. Bei tiefer Temperatur verschiebt sich jedoch das Gleichgewicht immer mehr in der Richtung des p-Wasserstoffs, und unterhalb des *Kp* des verflüssigten Wasserstoffs ist nur die p-Form vorhanden, wie bei langsamem Durchleiten von Wasserstoff durch auf —250° abgekühlte Holzkohle festgestellt werden konnte. Der so isolierte p-Wasserstoff ist auch bei Zimmertemperatur längere Zeit beständig; doch wird er durch Kontaktstoffe oder durch Erhitzen auf 1000° sofort wieder in gewöhnlichen Wasserstoff umgewandelt. Im chemischen Verhalten der beiden Modifikationen konnte bisher keine Verschiedenheit beobachtet werden.

Atomarer Wasserstoff. An hocherhitzten Wolfram-, Platin- oder Molybdändrähten wird Wasserstoff nach LANGMUIR (*Ztschr. Elektrochem.* **20**, 498 [1914]; **23**, 217 [1917]) in seine Atome gespalten, bei deren Wiedervereinigung eine beträchtliche Wärmemenge frei wird. Hiervon macht man in der Technik Gebrauch bei der elektrischen Schutzgasschweißung (Bd. **II**, 9), indem man in einen zwischen Wolframelektroden gebildeten Lichtbogen Wasserstoff bläst. Die hierbei gebildeten *H*-Atome vereinigen sich sofort wieder zu Molekülen und erzeugen dabei eine Flammentemperatur, welche die der Acetylen-Sauerstoff-Flamme weit übertrifft; nähere Angaben hierüber macht LANGMUIR (*Ind. engin. Chem.* **19**, 667 [1927]). Weitere Bildungsweisen für atomaren Wasserstoff sind Glimmentladungen sowie Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Gegenwart von Quecksilberdampf (vgl. H. S. TAYLOR, W. FRANKENBURGER u. a. sowie den zusammenfassenden Bericht von GEHLEN, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 32 [1931], mit zahlreichen weiteren Literaturhinweisen). Die Lebensdauer des atomaren Wasserstoffs beträgt etwa $^1/_5$ bis 1″.

Aktiver Wasserstoff ist mit *H*-Atomen identisch, daneben sprechen einige Anzeichen für die Bildungsmöglichkeit eines (sehr kurzlebigen) H_3-Moleküls; er entsteht aus gewöhnlichem Wasserstoff unter Atmosphärendruck bei der Einwirkung von α-Strahlen der Radiumemanation, von elektrischen Entladungen in Vakuumröhren, im Hochspannungslichtbogen zwischen Silberelektroden, ferner in der Corona-Entladung bei Atmosphärendruck, bei der stillen elektrischen Entladung (Ozonisator) sowie an heißen Oberflächen; vgl. SCHWAB und SEUFERLING (*Ztschr. Elektrochem.* **34**, 654 [1928]). Der aktive Wasserstoff ist sehr labil und zeichnet sich durch große Reaktionsfähigkeit aus; so verbindet er sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit *S*, *P* und *As* unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindungen, mit O_2 entsteht Wasserstoffsuperoxyd, dagegen findet mit N_2 keine Ammoniak-

bildung statt, wohl aber mit aktivem Stickstoff. Er reduziert ferner schon bei gewöhnlicher Temperatur Oxyde, Halogenide, Nitrate, Permanganate und andere Verbindungen. Weiterhin spielen *H*-Atome nach den neueren Anschauungen über Kettenreaktionen eine wichtige Rolle als intermediär auftretendes Zwischenprodukt bei stark exothermen Gasreaktionen (Knallgasverbrennung, Chlorknallgasreaktion u. s. w. W. NERNST und F. HABER).

Die Umwandlung von Wasserstoff in Helium ohne Energiezufuhr bei Verwendung von Palladium als Katalysator, die PANETH und PETERS (*B.* 59, 2039 [1926]; 60, 808 [1927]) beobachtet haben wollen, hat sich als Irrtum herausgestellt, ebenso wie auch frühere Angaben über die elektrische Bildung von Helium aus Wasserstoff sich als unzutreffend erwiesen haben.

Die Verbrennung des Wasserstoffs verläuft nach folgenden Gleichungen: $H_2+{}^1/_2O_2=H_2O$ (flüssig) + 68,4 *Kcal.* (THOMSEN); $H_2+{}^1/_2O_2=H_2O$ (Dampf) + 58,1 *Kcal.* (BERTHELOT und MATIGNON); hieraus berechnet sich die Verbrennungswärme von 1 *kg* Wasserstoff zu flüssigem Wasser zu 33 928 *Kcal.* und zu Wasserdampf zu 28 819 *Kcal.* 1 m^3 Wasserstoff liefert somit bei der Verbrennung zu flüssigem Wasser 3029 *Kcal.* und bei der Verbrennung zu Wasserdampf 2573 *Kcal.* 1 *Vol.* Wasserstoff verbraucht zur Verbrennung 0,5 *Vol.* Sauerstoff bzw. 2,39 *Vol.* Luft. Die Explosionsgeschwindigkeit eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) beträgt 2810 (BERTHELOT) bzw. 2821 *m*/Sekunde (DIXON). Die Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen betragen 9,5—66,3% in einem 19 *mm* weiten Rohr (EITNER); in weiteren Gefäßen ist der Explosionsbereich noch größer; nach neueren Untersuchungen von BERL liegt die untere Explosionsgrenze bei 7% Wasserstoff. Mit steigendem Druck verengt sich zunächst der Explosionsbereich, wie früher schon TERRES und PLENZ beobachtet hatten. So liegt bei 20 *Atm.* die untere Explosionsgrenze bei 10,75% H_2; doch sinkt sie mit weiterer Druckerhöhung auf z. B. 8,4% bei 200 *Atm.* Ebenso verhält sich die obere Explosionsgrenze, die von 71,5% bei gewöhnlichem Druck zunächst auf 69% bei 10 *Atm.* sinkt, um dann mit wachsendem Druck auf 73,5% bei 210 *Atm.* zu steigen (BERL und WERNER, *Ztschr. angew. Chem.* 40, 245 [1927]). Die Explosionstemperatur eines Wasserstoff-Luft-Gemisches beträgt 769° (EITNER), bei einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch 530—570° (MALLARD und LE CHATELIER), bei 150 *mm* Verdünnung in Röhren aus arsenfreiem Glas 540° (MITSCHERLICH), bei frei ausströmenden Gasen dagegen 642° (VON WARTENBERG). Die langsame Vereinigung der beiden Gase erfolgt jedoch bereits bei erheblich niedrigerer Temperatur, namentlich bei Gegenwart von Platin, Iridium, Palladium Osmium und noch anderen Metallen; ebenso wirkt freie Kieselsäure (Quarzglas) Die Temperatur der Wasserstoffflamme in Luft beträgt 1969° (MAHLER), in Sauerstoff (Knallgasgebläse) 2420° (FÉRY), 2800—2900° (HABER und HODSMAN); andere Autoren geben vielfach eine Temperatur von über 3000° an, was jedoch sicherlich nicht zutrifft.

Unter Normalbedingungen verhält sich Wasserstoff nahezu wie ein ideales Gas; bei höheren Drucken folgt er aber dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz nicht mehr. Seine Zusammendrückbarkeit nimmt zwischen 60 und 505 *Atm.* und bei 15° regelmäßig ab (CAILLETET); dagegen entspricht seine Zusammendrückbarkeit bei hohen Temperaturen (250°) sehr nahe dem MARIOTTEschen Gesetz (AMAGAT). Der Kompressibilitätskoeffizient des Wasserstoffs ist im Gegensatz zu den meisten anderen Gasen positiv; er beträgt 0,000580 (KAMERLINGH ONNES).

Die Verflüssigung des Wasserstoffs bereitete große Schwierigkeiten; sie gelang zuerst DEWAR 1898, als er auf 180 *Atm.* verdichteten und auf —205° gekühlten Wasserstoff ausströmen ließ. Wasserstoff zeigt erst bei —80,5° den JOULE-THOMSON-Effekt, d. h. erst unterhalb dieser Temperatur beobachtet man bei der Entspannung von verdichtetem Wasserstoff ohne äußere Arbeitsleistung eine Temperaturerniedrigung; infolgedessen muß Wasserstoff vor der Verflüssigung zunächst stark abgekühlt werden, u. zw. am besten mit Hilfe von flüssiger Luft. Apparate zur Wasserstoffverflüssigung haben DEWAR, TRAVERS, OLSZEWSKI, KAMERLINGH ONNES, NERNST, HEYLANDT, MEISZNER u. a. konstruiert. Flüssiger Wasserstoff ist eine klare, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit, die den elektrischen Strom nicht leitet und beim

Siedepunkt die *D* 0,07104 bei 745,5 *mm* Druck (AUGUSTIN) hat. Flüssiger Wasserstoff ist somit die leichteste Flüssigkeit. Der Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs liegt bei $-252{,}8^0$, der Erstarrungspunkt bei -259^0. Die kritische Temperatur liegt bei -240^0; der kritische Druck beträgt nur 13,4 *Atm.* (OLSZEWSKI). Läßt man flüssigen Wasserstoff in einer Vakuumröhre bei etwa 50 *mm* Druck sieden, so erstarrt er zu einem Schaum oder zu einer farblosen, gut krystallisierten Masse (DEWAR, TRAVERS), die ein *spez. Gew.* von 0,09 hat (ERDMANN). Über die Reinigung des zur Verflüssigung bestimmten Wasserstoffs von solchen Beimengungen, die bei tiefen Temperaturen fest werden, machen C. W. KANOLT und J. W. COOK (*Ind. engin. Chem.* **17**, 183 [1925]) nähere Mitteilungen.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist sehr gering; 1 *Vol.* Wasser absorbiert bei einer Temperatur von $0-24^0$ nur 0,0193 *Vol.* Wasserstoff. In Petroleum und Alkohol ist die Löslichkeit des Gases etwas größer. Kautschuk nimmt nach GRAHAM nur 0,0113 seines eigenen Volumens an Wasserstoff auf; Cocosnußkohle absorbiert dagegen 4,4 *Vol.* Wasserstoff (auf 0^0 und 760 *mm* bezogen), bei tiefen Temperaturen jedoch noch erheblich mehr (1 *g* bei -185^0 197 cm^3 H_2).

Wasserstoff besitzt ein großes Diffusionsvermögen; bei Rotglut durchdringt er auch Eisen, Platin, Palladium sowie Quarzröhren. Verschiedene Metalle nehmen, wenn man sie im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt und hierauf gleichfalls im Wasserstoffstrom erkalten läßt, beträchtliche Mengen Wasserstoff auf. Am größten ist das Absorptionsvermögen von Palladium, das in Form von Palladiumfolie oder -schwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur große Mengen Wasserstoff aufnimmt (etwa 600 *Vol.*), noch mehr, wenn man bei der Elektrolyse von Wasser Palladium als negative Elektrode benutzt (bis 860 *Vol.*) Es ist nicht mit Sicherheit bewiesen, ob Palladium und Wasserstoff eine chemische Verbindung, etwa von der Zusammensetzung Pd_2H, oder eine Art Legierung bilden; dagegen vereinigen sich Natrium, Kalium, Calcium und noch andere Metalle in der Wärme mit Wasserstoff zu wohldefinierten Hydriden. Man unterscheidet metallartige, salzartige und gasförmige Hydride (HÜTTIG).

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt der Wasserstoff eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit; er verbindet sich nur mit dem Fluor unter lebhafter Feuererscheinung zu Fluorwasserstoffsäure. Mit Chlor tritt die entsprechende Reaktion erst bei Zufuhr von Lichtenergie (Sonnenlicht) ein. Ein Gemisch von 1 *Vol.* Wasserstoff und 1 *Vol.* Chlor bezeichnet man als Chlorknallgas, weil die Vereinigung dieser beiden Elemente im Sonnenlicht ebenso wie die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beim Annähern einer Flamme oder unter der Wirkung des elektrischen Induktionsfunkens unter heftiger Explosion vor sich geht. Viel größer ist die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs in der Wärme und ganz besonders in nascierendem Zustande. Auch der in einem Metall okkludiert gewesene Wasserstoff zeichnet sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle nehmen in der Hitze Wasserstoff leicht auf und bilden Hydride. Die Oxyde von Kupfer, Eisen, Blei und anderen Metallen werden in der Hitze von Wasserstoff zu den entsprechenden Metallen reduziert; desgleichen erhält man aus Chlorsilber, wenn man es im Wasserstoffstrom erhitzt, metallisches Silber und Chlorwasserstoff, und aus CuS entsteht Cu_2S. Wasserstoff bildet außer mit Sauerstoff und den Halogenen auch Verbindungen mit Stickstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Silicium und in besonders großer Zahl mit Kohlenstoff. Näheres hierüber ist bei den betreffenden Verbindungen, soweit sie technisches Interesse haben, angegeben.

Geschichtliches. Schon im 16. Jahrhundert gibt PARACELSUS an, daß sich beim Lösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure ein brennbares Gas entwickelt; dieses wurde in der Folge vielfach mit anderen brennbaren Gasen verwechselt. Erst CAVENDISH zeigte im Jahre 1766, daß der Wasserstoff (inflammable air) eine besondere Luftart ist, die sich auch beim Auflösen anderer Metalle in verdünnten Säuren bildet. Er stellte auch Untersuchungen an über das *spez. Gew.* der bis dahin bekannten Gasarten und zeigte weiter 1781, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff ausschließlich Wasser gebildet wird; gleichzeitig gelangte auch JAMES WATT zu dieser Erkenntnis, womit der Beweis für die Zusammensetzung des Wassers geliefert wurde. LAVOISIER zerlegte 1783

umgekehrt das Wasser auf chemischem Wege (durch Hindurchleiten von Wasserdampf durch einen rotglühenden Flintenlauf) in Wasserstoff und Sauerstoff, während A. v. HUMBOLDT und GAY-LUSSAC die quantitative Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff verfolgten und im Jahre 1805 fanden, daß sich bei der Verbrennung genau 2 *Vol.* Wasserstoff mit 1 *Vol.* Sauerstoff zu Wasser vereinigen. DEIMANN und PAETS VAN TROOSTWIJK zerlegten zuerst 1789 das Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes in seine Bestandteile. Die erste technische Anwendung fand der Wasserstoff am 27. August 1783, an welchem Tage J. A. C. CHARLES einen mit Wasserstoff gefüllten Luftballon in Paris aufsteigen ließ, nachdem wenige Monate vorher die Brüder MONTGOLFIER die ersten Versuche mit ihren Heißluftballons angestellt hatten.

Vorkommen. Der Wasserstoff ist in der Natur sehr verbreitet; in freiem Zustande findet er sich auf der Erde allerdings nur in geringen Mengen, in den höheren Schichten der Atmosphäre (mehr als 100 *km* Höhe) dagegen infolge seiner geringen Dichte in überwiegender Menge. Mit anderen Gasen gemischt, kommt Wasserstoff in den Ausströmungen von Vulkanen und Fumarolen vor, ferner eingeschlossen in verschiedenen Gesteinen und Salzen; so z. B. enthalten die Staßfurter Kalisalze nach PRECHT gelegentlich bis zu 93 *Vol.-%* Wasserstoff. Auch Meteoreisen, ferner die technischen Eisensorten sowie der Koks enthalten freien Wasserstoff. Dieser entsteht weiter bei der Zersetzung organischer Stoffe, so bei der Erdölbildung (Naturgas), bei der Cellulose- und Kohlenhydratgärung, sowie in den Darmgasen. Auf der Sonne und auf den meisten Fixsternen findet sich Wasserstoff in großen Mengen, wie mit Hilfe der Spektralanalyse nachgewiesen ist. Ferner entsteht er bei zahlreichen pyrogenen Prozessen; so enthält Steinkohlengas rund 50% Wasserstoff. In gebundenem Zustande findet sich der Wasserstoff im Wasser, das 11,19 *Gew.-%* Wasserstoff enthält, sowie in fast allen organischen Verbindungen.

Herstellung im Laboratorium. Die Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff in kleinem Maßstabe beruhen zum Teil auf denselben Grundlagen wie die in der Technik benutzten Verfahren. Am häufigsten bedient man sich im Laboratorium der Einwirkung von verdünnter Säure auf Zink[1], die man im KIPPschen Apparat vornimmt, falls man nicht Wasserstoff aus Stahlflaschen verwendet. Ferner benutzt man die Elektrolyse von verdünnter (15%iger) Schwefelsäure; diese Methode liefert den reinsten Wasserstoff, während man bei der Elektrolyse von Natronlauge ein Gas erhält, das meist durch aus dem Carbonatgehalt des Alkalis stammende Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist. Seltener benutzt man die Zerlegung von Kalium- oder Natriumamalgam mit Wasser oder die Einwirkung von Aluminiummetall auf starke Natronlauge; letztere Methode wurde verschiedentlich benutzt, um reinen Wasserstoff für die Atomgewichtsbestimmung zu erhalten. Die Zersetzung von Wasserdampf durch glühendes Eisen hat nur noch historisches Interesse.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Wasserstoff (mit Ausnahme des elektrolytischen Wasserstoffs) muß in den meisten Fällen noch gereinigt werden. Der aus Zink und verdünnter Säure gewonnene Wasserstoff kann z. B. folgende Verunreinigungen enthalten: H_2S, PH_3, AsH_3, CO, CO_2, unter Umständen auch SO_2 und Stickoxyde. Bei Verwendung von Eisen an Stelle von Zink kommen hierzu noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus dem im Eisen enthaltenen gebundenen Kohlenstoff stammen. Zur Reinigung des Wasserstoffs von diesen Beimengungen leitet man das Gas, wo es auf völlige Reinheit ankommt, durch angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat und hierauf noch durch Kalilauge. Elektrolytischer Wasserstoff, der, auf 150 *Atm.* verdichtet, in Stahlflaschen von Fabriken bezogen wird, enthält bisweilen 1—2% Sauerstoff, von dem das Gas durch Überleiten über Platinquarz oder Palladiumasbest, der in einem Verbrennungsrohr auf 400—500° erhitzt wird, leicht gereinigt werden kann. Verdichteter Wasserstoff, der aus Wassergas gewonnen ist, enthält gewöhnlich 2% Verunreinigungen, darunter Kohlenoxyd und Eisencarbonyl, das durch Erwärmen auf 240° in seine Bestandteile zerfällt, wogegen das Kohlenoxyd nur schwer ganz zu entfernen ist.

---

[1] Die Gasentwicklung erfolgt bei Verwendung chemisch reiner Materialien sehr langsam, wird durch Zusatz von wenigen Tropfen Kupfersulfat- oder Platinchloridlösung aber erheblich beschleunigt.

Technische Gewinnung. Verfahren zur technischen Wasserstoffgewinnung sind in den letzten 25 Jahren in großer Zahl ausgearbeitet worden; sie lassen sich in folgende Gruppen einteilen: 1. Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Metalle, 2. Elektrolyse von Wasser und Salzen, 3. Zersetzung von Wasser durch Metalle und Metallhydride, 4. Zersetzung von Wasser durch Kohle (Wassergas), 5. physikalische Zerlegung wasserstoffhaltiger Gasgemische, 6. thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen, 7. verschiedene Verfahren.

1. Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Metalle.

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Eisenspäne, die seinerzeit zur Entdeckung des Wasserstoffs geführt hatte, wurde auch von CHARLES im Jahre 1783 zur Herstellung des Füllgases für seinen ersten, nur 40 m^3 fassenden Ballon benutzt. CHARLES bediente sich dabei einer Reihe aufrecht stehender Holzfässer, die mit Eisenspänen und Wasser beschickt waren und in die durch ein bis zum Boden reichendes Rohr Schwefelsäure eingegossen wurde. Dieses Tonnenverfahren blieb nahezu 100 Jahre hindurch als einziges Herstellungsverfahren im Gebrauch; so fand es auch im Jahre 1870 bei der Belagerung von Straßburg Anwendung. Die preußischen Luftschiffer errichteten damals eine umfangreiche Gaserzeugungsanlage, die aus 75 großen Weinfässern bestand. 60 dieser Fässer dienten als Gasentwickler, 12 weitere zum Waschen des heißen Gases mit Wasser und die übrigen 3 Fässer zum Trocknen des Gases. Die Anlage entsprach indessen nicht den in sie gesetzten Erwartungen, da die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bald erheblich nachließ und das Eisen recht schlecht ausgenutzt wurde. Um diesen Übelstand zu beheben, konstruierte man in Frankreich in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts die sog. Zirkulationsapparate, die mit nur einem großen Gasentwickler ausgerüstet waren und bei denen die entstehende Eisenvitriollösung ständig abgepumpt und durch frische Säure ersetzt wurde (Apparate von GIFFARD, RENARD und TISSANDIER). Auf diese Weise gelang es, aus der gleichen Menge Eisen erheblich mehr Wasserstoff zu erzeugen als nach dem Tonnenverfahren; jedoch erhöhten sich die Herstellungskosten infolge des größeren Säureverbrauchs nicht unwesentlich.

Die von EGASSE im Jahre 1880 vorgeschlagene Verwendung von Zink und Salzsäure an Stelle von Eisen und Schwefelsäure liefert zwar ein Gas, das frei von Kohlenwasserstoffen ist, stellt sich aber noch teurer. Auch der Vorschlag von KONTHER (*D. R. P.* 42456), Eisen auf Salzsäure wirken zu lassen und aus der hierbei erhaltenen Eisenchlorürlösung die Salzsäure zu regenerieren, erwies sich nicht als wirtschaftlich. Außerdem ist bei Verwendung von Salzsäure der Wasserstoff stets durch Chlorwasserstoff verunreinigt, der infolge der Reaktionswärme in beträchtlicher Menge mitgerissen wird.

Stationäre Anlagen nach dem Eisen-Schwefelsäure-Verfahren, wie sie z. B. bei dem preußischen Luftschifferbataillon in Betrieb waren, bestanden aus 2 homogen verbleiten Entwicklern, die zusammen stündlich 120 m^3, bei angestrengtem Betrieb bis zu 200 m^3 Wasserstoff liefern konnten, mit zugehörigen Säure- und Mischbottichen, die gleichfalls homogen verbleit waren. Das Gas wurde in 3 mit Koks gefüllten und mit Wasser berieselten Skrubbern im Gegenstrom gewaschen und hierauf in 2 parallel geschalteten Reinigern, in denen auf mehreren Etagen Raseneisenerz ausgebreitet war, von Schwefelwasserstoff befreit. Der so gereinigte Wasserstoff wurde in einem Gasbehälter von 1500 m^3 aufgefangen, von dem aus er entweder unmittelbar in den Ballon gefüllt oder durch einen Kompressor angesaugt und in Stahlflaschen abgefüllt wurde. Daneben wurden auch fahrbare Gaserzeuger für militärische Zwecke gebaut, die bis zum Jahre 1912 in den verschiedenen Armeen in Gebrauch waren. Von diesen sind namentlich die Konstruktionen von YON, LACHAMBRE und die neuere Konstruktion von GODARD zu nennen. Dieser letzte Gaserzeuger besteht aus einer Doppelpumpe für Dampf- oder Handbetrieb, die Wasser und Säure im richtigen Verhältnis in einen Mischer fördert. Weiter sind auf dem Wagen 2 Gasentwickler, ein Wäscher und ein Reiniger montiert. Die verdünnte Säure wird ständig von unten nach oben durch die beiden Entwickler gepumpt, die mit Eisenspänen beschickt sind. Zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff sind bei stationären Anlagen rund 3 *kg* Eisendrehspäne und 5 *kg konz.* Schwefelsäure notwendig, bei fahrbaren Gaserzeugern dagegen etwa 4 *kg* Drehspäne und 8 *kg* Säure (theoretisch 2,5 *kg Fe* und 4,4 *kg konz.* Schwefelsäure), wobei vorausgesetzt ist, daß das zum Verdünnen der Säure sowie zum Waschen des Gases erforderliche Wasser an der Erzeugungsstelle in hinreichender Menge vorhanden ist. Ein Wagen für eine stündliche Gaserzeugung von 150 m^3 hat ein Gewicht von etwa 2100 *kg*; zur Füllung eines Fesselballons von 600 m^3 Inhalt sind somit noch 7200 *kg* Material mitzuführen.

Der Gehalt des Gases an giftigem Arsenwasserstoff hat mehrfach tödliche Unfälle verursacht, so z. B. bei der französischen Militärluftschifferschule in Chalais im Jahre 1900. Die französische Militärverwaltung hat darum seinerzeit folgende Bestimmungen über die Anforderungen aufgestellt, die an die Reinheit der Materialien für die Wasserstoffgewinnung zu stellen sind. Danach darf die Schwefelsäure (66° *Bé*) nicht mehr als 0,1 *g* Arsen und 1,0 *g* Antimon im *l* enthalten; das Eisen soll in Form von Drehspänen aus Handelseisen oder -stahl Verwendung finden, während das Zink nur von der Gesellschaft „Vieille Montagne" stammen soll.

Von den Stoffen, die bei der Einwirkung von Alkalien Wasserstoff liefern, haben in der Technik nur das Aluminium, Silicium und Zink Verwendung gefunden. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Aluminium und Natronlauge benutzten zuerst die Russen im Jahre 1904 im Kriege gegen Japan. Die Gaserzeugung verläuft bei diesem Verfahren sehr lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung, so daß das Verfahren nur dort Anwendung finden kann, wo Kühlwasser in ausreichender Menge beschafft werden kann. Zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff sind hierbei nur etwa 5,5 *kg* Material mitzuführen, also nur halb so viel wie bei den oben erwähnten fahrbaren französischen Gaserzeugern. Im russisch-japanischen Kriege wurden 2 verschiedene Arten von Gaserzeugern verwendet, ein größerer auf einem 2rädrigen Karren montierter Gaserzeuger für die Ebene sowie ein kleinerer für gebirgige Gegenden, dessen Gewicht so gering war, daß ein Lastpferd 2 solcher Apparate tragen konnte. Diese Gaserzeuger waren Blechzylinder von 2 *m* Höhe und 0,5 *m* Durchmesser. Sie wurden in ihrem unteren Teile mit Natronlauge gefüllt, während das Aluminium in Form von Blechabfällen in einem Drahtkorb ruhte, der im oberen Teile des Entwicklers an einer Welle aufgehängt war und durch Drehen einer Kurbel in die Lauge herabgelassen wurde. Das Gas gelangte aus dem Entwickler in den ständig von kaltem Wasser durchströmten Wäscher und von da in den Ballon.

Die Gewinnung von Wasserstoff aus Silicium und Natronlauge war dem *Consortium* geschützt (*D. R. P.* 216 768, 241 669); die Apparate zur Ausführung dieses Verfahrens werden von der Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg gebaut; sie haben zuerst bei dem spanischen Feldzuge nach Marokko Verwendung gefunden, wurden in der Folge außer in der Industrie bei zahlreichen Armeen eingeführt und haben sich auch im Weltkrieg gut bewährt. Silicium und Natronlauge reagieren bei einer Temperatur von 80–90° sehr lebhaft miteinander. Diese Temperatur wird ohne äußere Wärmezufuhr einmal durch zweckmäßige Ausnutzung der Lösungswärme des Ätznatrons und ferner durch anfänglichen Zusatz von Aluminiumblech zur Natronlauge erzeugt. Die Apparate (Abb. 106) bestehen aus dem Gasentwickler mit eingebautem Lösegefäß für das Ätznatron, dem Siliciumbehälter und einer Einkurbelungsvorrichtung für das Silicium sowie aus dem Kühler mit zugehöriger Motorpumpe zur Förderung des Kühlwassers. Neben stationären Anlagen von 200–1000 m^3 Stundenleistung, die für die deutsche, schweizerische und italienische Armee geliefert wurden, werden auch fahrbare Gaserzeuger in



Abb. 106. Fahrbarer Schuckertscher Wasserstofferzeuger mittels Siliciums und Natronlauge.

verschiedenen Größen für 60—300 m^3/h gebaut, die gleichfalls in verschiedenen Armeen in größerer Zahl zur Einführung gelangt sind. Diese fahrbaren Anlagen sind entweder auf Wagen für Pferdebespannung oder auf Autochassis montiert. In letzterem Falle (Abb. 106) sind sämtliche Teile der Anlage auf einem Wagen vereinigt, während bei den Anlagen für Pferdebespannung der Gaswascher und die Motorpumpe auf einem zweiten Wagen untergebracht sind. Zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff sind bei diesem Verfahren nur 2 *kg* Material erforderlich; jedoch stellt sich das Gas bei diesem Verfahren ziemlich teuer (etwa 75 Pf. je m^3). Neuerdings hat die L'OXHYDRIQUE FRANÇAISE (*D. R. P.* 489 932) vorgeschlagen, die Umsetzung von Silicium mit Natronlauge unter Druck vorzunehmen.

Unter dem Namen Silikolverfahren wurde im Jahre 1911 ein von JAUBERT erfundenes Verfahren im französischen Heere eingeführt, das sich von dem soeben beschriebenen Verfahren nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle von reinem Silicium hochprozentiges Ferrosilicium und eine stärkere Natronlauge zur Anwendung gelangt. Bei Verwendung einer 35—40%igen Natronlauge ist auch hier keine äußere Wärmezufuhr notwendig, da infolge der lebhaften Reaktion die Temperatur in dem Gaserzeuger alsbald auf 60—80° steigt. Im französischen Heere waren bereits vor dem Kriege fahrbare Gaserzeuger für 400 m^3 Stundenleistung sowie stationäre Anlagen für 600—800 m^3 Stundenleistung in Gebrauch; während des Weltkrieges wurde das Verfahren auch in allen Heeren der Alliierten eingeführt, wobei Einheiten bis zu 2000 m^3 Stundenleistung errichtet wurden. Die Einrichtung dieser Apparate unterscheidet sich nur wenig von der des obenerwähnten Verfahrens der SCHUCKERT-Gesellschaft. Die für die Gewinnung von 1 m^3 Wasserstoff erforderlichen Materialien haben ein Gewicht von 1,9 *kg*, und 1 m^3 Gas stellte sich auch hier auf 70—80 Pf.

Infolge der lebhaften Wärmeentwicklung sind die beiden zuletzt genannten Verfahren im Felde nur da zu gebrauchen, wo reichliche Wassermengen zur Kühlung des Gases vorhanden sind. Für wasserarme Gegenden hat JAUBERT ein weiteres Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Wasserstoffgewinnung auf trockenem Wege vor sich geht (*D. R. P.* 236 974). Hierzu dient ein Gemisch aus fein gepulvertem Ferrosilicium und Natronkalk. Dieses, Hydrogenit genannte Gemisch bildet eine graue sandige Masse, die sich leicht entzünden läßt und selbst bei Luftabschluß rasch abbrennt, wobei eine große Menge Wasserstoff entweicht. 3 *kg* dieser Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange haltbar ist, liefert etwa 1 m^3 Wasserstoff, der sehr rein ist und einen Auftrieb von 1180—1190 *g* je m^3 besitzt. Die Masse läßt sich zu Blöcken pressen und kommt in luftdicht verschraubten Blechbüchsen von 25 und 50 *kg* Gewicht in den Handel. Der Inhalt einer solchen Büchse liefert beim Verbrennen 8 bzw. 16 m^3 Wasserstoff, u. zw. geht die Verbrennung innerhalb von nur 10′ vor sich. Die Entzündung der Hydrogenitmasse erfolgt mit Hilfe einer kleinen Menge Zündpulver, das seinerseits durch ein Streichholz in Brand gesetzt werden kann, worauf sich die Verbrennung durch die ganze Masse, jedoch ohne Flamme, fortpflanzt. Dabei geht folgende Umsetzung vor sich: $Si + Ca(OH)_2 \cdot 2\,NaOH = Na_2SiO_3 \cdot CaO + 2\,H_2$.

Die beim französischen Heer eingeführten fahrbaren Gaserzeuger nach diesem Verfahren waren mit je 6 paarweise angeordneten Generatoren ausgerüstet und lieferten 150 m^3 Wasserstoff stündlich. Der Vorgang bei der Gaserzeugung ist folgender: In den Generator wird eine Blechbüchse nach Entfernung des aufgeschraubten Deckels eingesetzt, hierauf wird der Generator durch einen schweren, mit Handgriffen versehenen Deckel luftdicht verschlossen und das Hydrogenitgemisch durch eine ebenfalls verschließbare Öffnung im Deckel entzündet. Die Generatoren sind mit einem Wassermantel umgeben, dessen Füllung durch die bei der Verbrennung des Gemisches freiwerdende Wärme in Dampf verwandelt wird; der Dampf wird gegen Ende der Verbrennung in den Generator eingeleitet, wodurch die Gasausbeute vergrößert und zugleich die brennende Masse abgelöscht wird. Das Gas wird mit Wasser gewaschen und zur Trocknung über eine Schicht von Koks und Sägespänen geleitet. Die Gestehungskosten für 1 m^3 Wasserstoff betrugen bei diesem Verfahren 1,30—1,50 M.

Ein ähnliches Verfahren wurde bereits im Jahre 1886 von MAJERT und RICHTER angegeben und seinerzeit von den preußischen Luftschiffertruppen benutzt. Nach diesem Verfahren wurde ein Gemisch von Zinkstaub mit getrocknetem Calcium- oder Magnesiumhydroxyd, abgebundenem Zement, Bauxit oder anderen geeigneten Stoffen in verlötete Blechbüchsen gefüllt, die in einem von außen

beheizten Röhrenofen so hoch erhitzt wurden, daß die Lötstelle schmolz und das chemisch gebundene Wasser des Reaktionsgemisches mit dem Zinkstaub in Reaktion trat (*D. R. P.* 39898 und 42488). In gleicher Weise läßt sich, wie JACOBY fand, ein Gemisch von 1 *Gew.-Tl.* Eisenpulver mit 2 *Gew.-Tl.* gelöschtem Kalk verwenden (*D. R. P.* 47079), das bei Rotglut reinen Wasserstoff entwickelt. Ein solches Gemisch liefert eine größere Gasausbeute als Zinkstaub, dem auch wegen seiner leichten Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit mancherlei Nachteile anhaften.

Literatur: G. ESPITALLIER, L'hydrogène et son application en aéronautique. Paris 1891. — JAUBERT, *Rev. gén. Chim. pure appl.* **1911**, 373, 429. — RICHARD, ebenda **1912**, 109, 143, 253. — SANDER, *Chem.-Ztg.* 35, 1273 [1911]; Kriegstechn. Ztschr. 18, 97 [1915]; Ztschr. österr. Ing. Arch. V. **1915**, H. 37 u. 38.

2. Elektrolyse von Wasser und Salzen.

Obwohl die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom schon im Jahre 1789 von den holländischen Chemikern DEIMANN und PAETS VAN TROOSTWIJK entdeckt worden ist, dauerte es doch fast 100 Jahre, bis diese Beobachtung zur Herstellung von reinem Wasserstoff und Sauerstoff technische Verwertung fand. Der elektrolytische Wasserstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus; er enthält lediglich 0,3—1% Sauerstoff, der leicht entfernt werden kann. Wegen der völligen Abwesenheit von Arsen- und Schwefelverbindungen eignet sich der elektrolytische Wasserstoff besonders gut zu katalytischen Prozessen, er findet deshalb vornehmlich bei der Fetthärtung und im Ausland in steigendem Maße auch bei der Gewinnung von synthetischem Ammoniak Anwendung. HOLMBOE (*Ztschr. kompr. flüss. Gase* **26**, 17 [1927]) berichtet über interessante vergleichende Versuche, die die Überlegenheit des elektrolytischen Wasserstoffs gegenüber dem auf chemischem Wege gewonnenen Wasserstoff für katalytische Zwecke zahlenmäßig beweisen, obschon eine wissenschaftliche Erklärung für diese Erscheinung einstweilen noch aussteht. Die gebräuchlichen Elektrolyseure lassen sich in Apparate mit nichtleitenden Scheidewänden zwischen Anoden- und Kathodenraum und in solche mit leitenden Scheidewänden, ferner in solche mit unipolarer und mit bipolarer Schaltung der Elektroden einteilen. Um die elektrische Leitfähigkeit des Wassers zu erhöhen, kann man ihm verdünnte Säure oder Alkalilauge bzw. Alkalicarbonat zusetzen. Im ersten Falle verwendet man Bleielektroden, die sich anodenseitig mit PbO_2 überziehen und höhere Zersetzungsspannung beanspruchen, während bei alkalischen Zusätzen zum Wasser eiserne, anodenseitig vernickelte Elektroden benutzt werden können, die geringere Zersetzungsspannung erfordern, billiger sind und ein geringeres Gewicht haben. Aus diesem Grunde verwendet man heute ausschließlich Zellen mit alkalischem Elektrolyten. Während der Elektrolyse ist das in seine Elemente gespaltene Wasser ständig durch frisches zu ersetzen. Da die Verunreinigungen, die es enthält, im Elektrolyseur verbleiben und sich darin anreichern, ist dazu möglichst reines Wasser anzuwenden.

Einer der ältesten Elektrolyseure, der technische Verwendung gefunden hat, ist der Apparat von RENARD. Er besteht aus einem gußeisernen Behälter von 40 *cm* Höhe und 18 *cm* Durchmesser, der zugleich die negative Elektrode bildet, und einem zweiten kleineren Eisenzylinder, der durchlocht und von einer Asbesthülle umgeben ist; er wird mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden. Durch ein im Boden des Asbestdiaphragmas angebrachtes, rechtwinklig gebogenes Rohr ist der Anodenraum mit dem Kathodenraum verbunden. Als Elektrolyt dient 15%ige Natronlauge. Dieser Apparat wurde für eine Klemmenspannung von 3 *V* gebaut; er lieferte mit einem Strom von 25 bis 30 *Amp.* stündlich 12 *l* Wasserstoff und 6 *l* Sauerstoff. Ein größerer Typ, der 365 *Amp.* aufnahm, lieferte stündlich 158 *l* Wasserstoff. Eine Batterie von 48 derartigen Elektrolyseuren, die von RENARD in den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts im Militärluftschifferpark zu Chalais-Meudon aufgestellt wurde, war wenige Jahre vor dem Weltkriege noch in Gebrauch.

Eine größere Verbreitung hat der im Jahre 1893 zur Einführung gelangte Elektrolyseur von GARUTI (*D. R. P.* 83110, 106226, 157474) gefunden, bei dem im Gegensatz zu dem soeben besprochenen Apparat die Scheidewand zwischen den Elektroden nicht aus Asbest, sondern aus Metall besteht. Der Apparat von GARUTI besteht aus einem rechteckigen, unten offenen Blechkasten, der durch eine Reihe dünner Stahlbleche in mehrere lange, schmale Zellen geteilt ist. In diese Zellen ragen von unten die Elektroden hinein, die durch Holz- oder Ebonitkämme voneinander sowie von den Scheidewänden isoliert sind. Oberhalb der Zellen sind zwei trichterförmige Aufsätze angebracht, die die an den Elektroden entwickelten Gase auffangen und getrennt den beiden Sammelleitungen zuführen. Die Aufsätze dienen zugleich als Druckregler. Diese ganze Vorrichtung steht in einem ausgebleiten Holztrog. Als Elektrolyt wird 15%ige Natronlauge verwendet. Die Apparate werden für Stromaufnahmen von 350—400 *Amp.* bei 2,5 *V* Zellenspannung gebaut. Der Wasserstoff ist 99%ig, der

Sauerstoff 97%ig (vgl. auch *Chem.-Ztg.* 1898, 609). Größere Anlagen nach diesem System wurden in Italien (SOC. INT. GARUTI & POMPILI in Tivoli, ANSALDO, Genua, und kgl. Luftschifferabteilung in Rom), in der Schweiz (SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFFWERKE VORM. GMÜR, A. G., Luzern), in Belgien (SOC. AN. L'OXHYDRIQUE, Brüssel) sowie in Frankreich (SOC. L'OXHYDRIQUE FRANÇAISE, Paris, mit 3 Werken in Lille, Villeurbanne und Beauval) errichtet.

Auf dem nämlichen Prinzip der Scheidewände aus Metall beruht der Elektrolyseur der ELEKTRIZITÄTS-A.-G. VORM. SCHUCKERT & CO. in Nürnberg (*D. R. P.* 174845, 188900), der seit dem Jahre 1896 in zahlreichen Betrieben Eingang gefunden hat. Als Elektrolyt dient 20%ige Natronlauge; die Elektroden einer jeden Zelle sind parallel geschaltet. Der Wasserstoff ist durch 1—2% Sauerstoff, der Sauerstoff durch 3—4% Wasserstoff verunreinigt. Die Reinheit der Gase soll durch Zusatz von Seifenlösung und etwas Eisenoxyd zum Elektrolyten günstig beeinflußt werden (*D. R. P.* 231545). Will man eine noch größere Reinheit der Gase erzielen, so braucht man diese nur durch erhitzte Silberrohre zu leiten, die mit Palladiumbimsstein gefüllt sind (Abb. 107). Die Heizung dieser Rohre erfolgt durch den Batteriestrom selbst, der durch eine jedes Silberrohr umgebende Platinspirale hindurchgeschickt wird. Nach dieser Reinigung enthält der Wasserstoff nur noch 0,2% Sauerstoff, der Sauerstoff nur noch 1% Wasserstoff. Vgl. ferner *D. R. P.* 349538, 375788/89, 381420, 383535, 449603.



Abb. 107. Reiniger für Wasserstoff nach SCHUCKERT.

Im Jahre 1924 hat die ELEKTRIZITÄTS-A.-G. VORM. SCHUCKERT & CO. auch eine Zelle mit bipolarer Schaltung herausgebracht.

Der neue Elektrolyseur (Abb. 108, 109) besteht aus einem Zementtrog mit Profileisenversteifungen (V_1, V_2) sowohl am Boden als auch an den Seitenwänden (*D. R. P.* 410772 und Zusatzpatente 416494, 469328, 469329, 469330, 499434, 501304, 513290, 527614). Die Eiseneinlagen

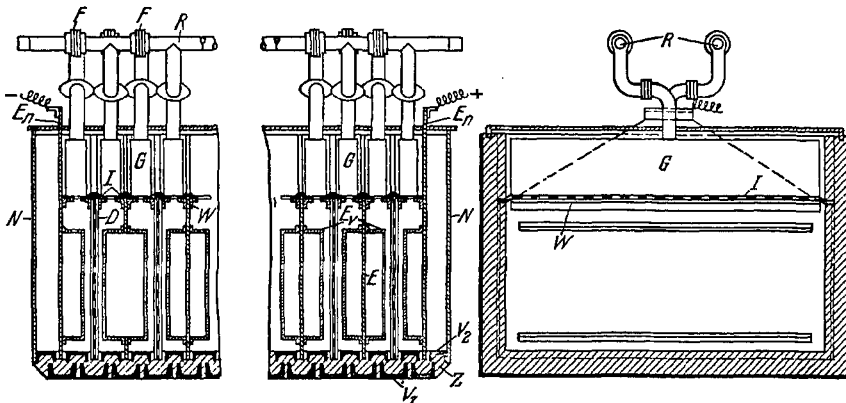


Abb. 108. Neue SCHUCKERT-Zelle (ELEKTRIZITÄTS-A.-G. VORM. SCHUCKERT & CO., Nürnberg).

sind durch eine Zwischenschicht von Zement Z voneinander getrennt, so daß sie sich nicht berühren. Der Stromdurchgang durch den Elektrolyten wird durch die Eiseneinlagen nicht beeinflußt; nur beim erstmaligen Einschalten des Stromes geht wenige Sekunden lang ein Polarisationsstrom durch die Trogwände hindurch. Für die Aufnahme der Elektrodenbleche E und der Diaphragmenrahmen D sind in den Längsseiten des Zementtroges Nuten ausgespart, in die die Bleche und Rahmen von oben eingeschoben werden können, während der Trog durch einen Deckel verschlossen ist, durch den außer den Abführungsrohren für den Wasserstoff und den Sauerstoff nur die Endelektroden *En* hindurchgehen, da infolge der bipolaren Schaltung der Elektroden eine Stromzuleitung nur an den Endelektroden

notwendig ist. Eine Besonderheit bildet das Diaphragma, das im Elektrolyten schwimmt und beiderseits durch engmaschige Drahtnetze gehalten wird, die mit ihren eisernen Rahmen in den Trog eingesetzt sind. Auf die Elektroden sind vorspringende Blechtafeln *Ev* aufgeschweißt, damit der Abstand zwischen den Elektroden und dem Diaphragma möglichst klein und so der Stromweg verkürzt wird. Jede Elektrode hat an der Unterkante eine kleine Öffnung für den Zutritt des Elektrolyten, der auf diese Weise von einer Zelle zur anderen hindurchtreten kann. Im oberen Teile des Troges sind Gasauffangglocken *G* angebracht, die unten durch eine gelochte, isolierende Platte *I* abgedichtet sind; an diese Glocken schließen sich die Gasleitungen *R* an, die mit isolierenden Flanschverbindungen *F* ausgerüstet sind. *W* sind Winkelgesimse, die als Stützen für *I* dienen, *N* sind die Stirnwände des Troges.



Abb. 109. Neue SCHUCKERT-Zelle (ELEKTRIZITÄTS-A.-G. VORM. SCHUCKERT & Co., Nürnberg).

Die mittlere Belastung der größten Zelleneinheit beträgt 1200 *Amp.*, 11 Elektrodenplatten sind in Serie geschaltet. Bei 1200 *Amp.* Belastung beträgt die Gesamtspannung des Zellentroges zwischen dem Eintritt und Austritt des Stromes 23 *V*; für die Erzeugung von 1 m^3 H_2 und 0,5 m^3 O_2 werden bei dieser Bauart je nach der Belastung 4,6—5,2 *kWh* benötigt. Die Reinheit des Wasserstoffs erreicht (ohne Nachreinigung) fast 100%, die des Sauerstoffs nahezu 99%. Auch bei stark schwankender Belastung arbeiten die Zellen betriebsicher, so daß sie auch zur Ausnutzung billiger Überschußkraft verwendet werden können. Weitere Einzelheiten gibt PETZ (*Elektrotechn. Ztschr.* **46**, 43 [1925]), der auch über eine an die elektrische Lichtleitung anschließbare Kleinzelle zur Gewinnung von reinem Wasserstoff und Sauerstoff für Laboratoriumszwecke berichtet (*Chem.-Ztg.* **53**, 610 [1929]).

In Großbritannien und den englischen Dominions ist die schon seit 1912 bestehende Zelle von KNOWLES (*D. R. P.* 393997, 421569, 441858, 467726), bei der Diaphragmen aus Asbestpapier verwendet werden, heute recht verbreitet. Sie hat ferner in Frankreich und Italien in einzelnen Stickstoffwerken Anwendung gefunden, so z. B. in Pierrefitte (Pyrenäen) und in Bussi (bei Neapel).

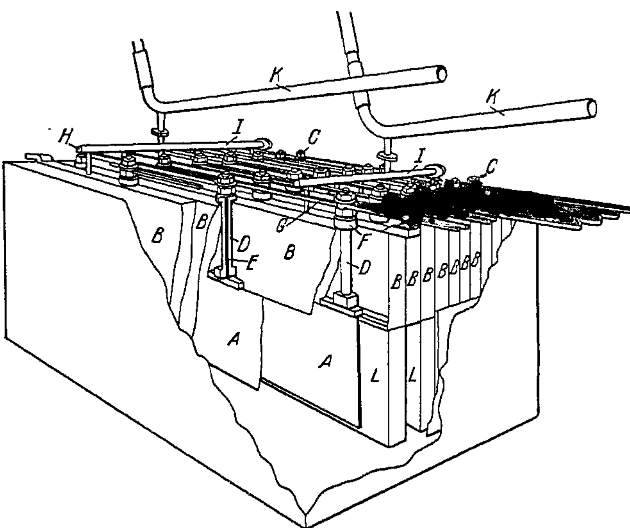


Abb. 110. KNOWLES-Zelle (INTERNATIONAL ELECTROLYTIC PLANT CO., Sandycroft, Chester).

Bei dieser Zelle (Abb. 110) sind die stählernen Elektroden *A* von einer gleichfalls aus Stahl bestehenden Auffangglocke *B* umgeben. Die unipolar geschalteten Elektroden sind an den Glocken mit Bolzen *C* aufgehängt, die durch Stahlrohre *D* hindurchführen; diese sind von den Bolzen durch Ebonitrohre *E* isoliert. Am oberen Ende trägt jeder Bolzen zwei Muttern, die durch Kappen *F* ebenfalls von den Stahlrohren isoliert sind. Die Stromzuführung erfolgt durch die Kupferschienen *G H*, die zwischen die Muttern geklemmt werden. Zur getrennten Abführung der Gase dienen die Rohrleitungen *I*, *K*, von denen letztere längs der ganzen Zellenreihe laufen und durch ihre Neigung das Zurückfließen von mitgerissenen Elektrolytanteilen in die Zellen bewirken. Die Anoden sind vernickelt; die Elektroden sind durch unten offene Asbestdiaphragmen *L* voneinander getrennt; als Elektrolyt dient 15%ige Natronlauge.

Bei einer Laugentemperatur von 60—65° hat jede einzelne Zelle eine Spannung von 2,25—2,50 *V*; die Stromaufnahme beträgt 3000—10000 *Amp.* Für die Gase wird eine Reinheit von 99,5% für Wasserstoff und von 99,0% für Sauerstoff garan-

tiert, die im Dauerbetrieb noch überschritten wird, so daß eine katalytische Nachreinigung der Gase in der Regel nicht notwendig ist.

Die größte Elektrolyseuranlage nach KNOWLES ist seit 1927 bei der SOCIÉTÉ DES ENGRAIS AZOTÉS ET COMPOSÉS in Pierrefitte (Hautes Pyrénées) in Betrieb; sie besteht aus 800 Zellen, die in 40 Reihen aufgestellt sind. Je 200 Zellen sind zu einer Batterie vereinigt, deren jede bei 450–500 *V* Spannung 7500–8600 *Amp.* aufnimmt. Es hat sich im laufenden Betrieb ergeben, daß die Diaphragmen 5—7 Jahre und die Elektroden noch länger halten. Bei Verwendung von reiner Natronlauge und von destilliertem Wasser zum Nachfüllen der Zellen brauchen diese nur alle 2 Jahre zwecks Untersuchung und Reinigung auseinandergenommen zu werden. Bis zum Jahre 1930 sind 70 derartige Anlagen errichtet worden, darunter auch zahlreiche in den Vereinigten Staaten von Amerika sowie in Canada. In jüngster Zeit wurde in Trail (Britisch-Columbia) eine große Anlage in Betrieb genommen, die aus 306 Zellen für 10000 *Amp.* besteht und stündlich rund 1400 m^3 Wasserstoff und 700 m^3 Sauerstoff zu liefern vermag (*Journ. Soc. chem. Ind.* **51**, 355 [1932]).

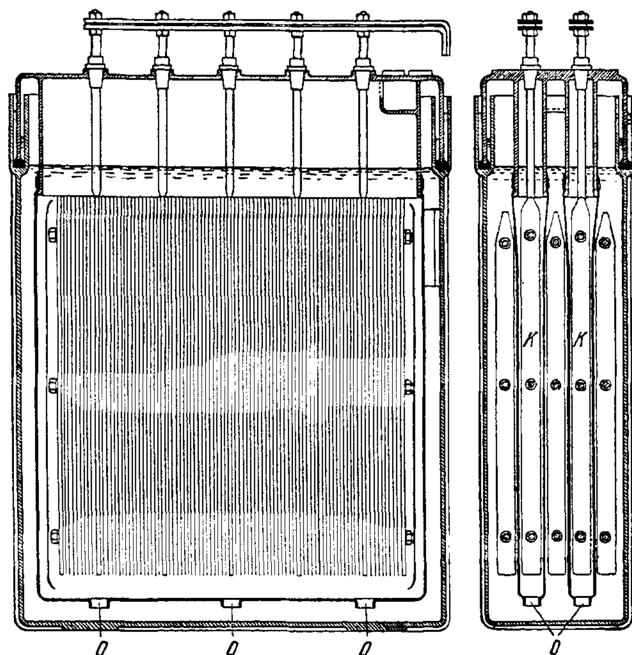


Abb. 111. HOLMBOE-Zelle (DE NORDISKE FABRIKER, A. S., Oslo).

Eine sehr leistungsfähige Zelle von bisher unerreichter Wirtschaftlichkeit wurde von C. F. HOLMBOE in Oslo im Betriebe der großen Fetthärtungsfabrik „DE NORDISKE FABRIKER A. S.“ in Frederiksstad entwickelt (*D. R. P.* 453685, 467399) und für 27000 *kW* installiert; sie ist in allen Einzelheiten mit großer Sorgfalt durchgebildet worden (vgl. SANDER, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **24**, 31 [1925]; **27**, 46 [1928]).

Bei dieser Zelle (Abb. 111), die in ihren Anfängen bis zum Jahre 1919 zurückreicht, sind die Kathoden *K* mit einer gasdichten Umhüllung umgeben, die frei im Elektrolyten schwimmt und mit Ausnahme einiger kleiner Öffnungen *O* am unteren Ende ganz geschlossen ist. Sowohl die Kathoden als auch die Anoden sind nach einem besonderen Verfahren als Gitterelektroden ausgebildet, wodurch der innere Widerstand auf ein Mindestmaß verringert wird. Da keinerlei Packung oder elektrische Isolation mit dem Elektrolyten in Berührung gelangt, entstehen keine Schleichströme, und die Stromausbeute erreicht nahezu 100%. Die Anoden sind stark vernickelt und haben infolgedessen eine lange Lebensdauer.

Die Zellen arbeiten sehr betriebsicher und liefern Gase von besonders hoher Reinheit (99,9%). Dabei ist ihr Energieverbrauch außerordentlich niedrig; denn es werden für die Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff und 0,5 m^3 Sauerstoff von 20° im Dauerbetrieb nur 4,4 *kWh* verbraucht (vgl. auch *Chemische Ind.* **50**, 500 [1927]). Die HOLMBOE-Zelle wird in Normaltypen von 1500–15000 *Amp.* gebaut; da die einzelnen Zellen sehr hoch sind, ist auch der Raumbedarf wesentlich geringer als bei anderen Bauarten.

In Frankreich ist die Zelle von JAUBERT eingeführt, die dank der Anwendung eines kolloidalen armierten Diaphragmas von besonderer Bauart (*Compt. rend. Acad. Sciences* **191**, 1447 [1930]) ein Gas von sehr hoher Reinheit liefern und zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff (760 *mm*, 20°) nur 4,75 *kWh* verbrauchen soll. Anlagen dieser Art sind in Marseille und Rouen sowie in einigen militärischen Betrieben errichtet worden.

Eine Zelle ohne Diaphragma ist der im Jahre 1921 von CASALE ausgebildete Elektrolyseur (*D. R. P.* 388465), der infolge des Wegfalls des Diaphragmas niedrige Anlage- und Betriebskosten aufweist und aus demselben Grunde einen geringen inneren Widerstand besitzt. Um eine Vermischung der an den positiven und negativen

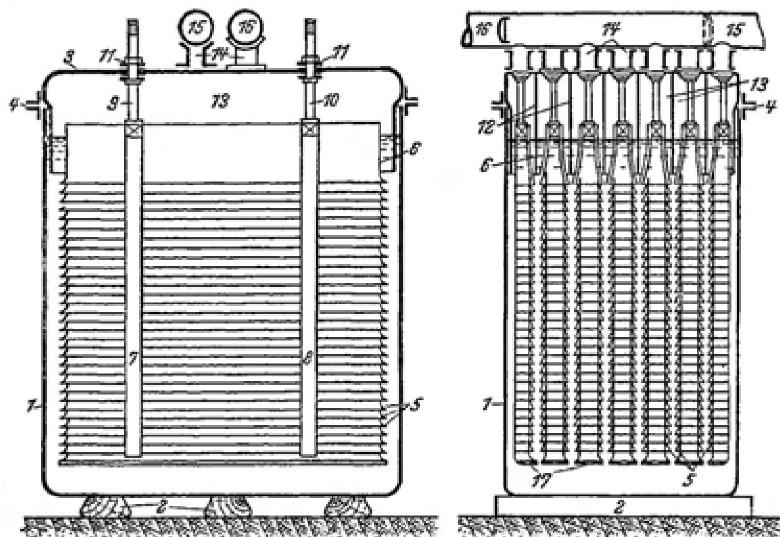


Abb. 112. CASALE-Zelle (AMMONIA CASALE, S. A., Rom).
Links: Längsschnitt parallel zu den Elektroden; rechts: Längsschnitt durch die Elektroden.

Elektroden abgeschiedenen Gase wirksam zu verhindern, sind hier die Elektroden (Abb. 112) jalousieartig ausgebildet.

Die an den Elektroden sich abscheidenden Gasbläschen steigen infolge ihres Auftriebs im Innern der hohlen Elektroden *5* in die Höhe und sammeln sich in den Kammern *13*, die durch die in den Elektrolyten eintauchenden Bleche *12* gebildet werden, von wo sie durch die kurzen Rohre *14* den Gasleitungen *15*, *16* zugeführt werden. Der Deckel *3* der Zelle taucht einige *cm* tief in

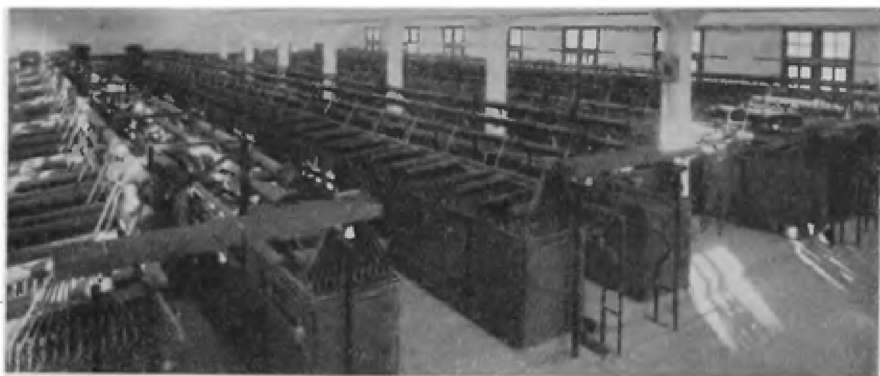


Abb. 113. FAUSER-Zellen in der Anlage der SOC. MERIDIONALE AMMONIA, Crotone.

den Elektrolyten ein und ist außerdem mittels der Dichtungen *4* gegen die äußere Atmosphäre abgedichtet, so daß Gasausströmungen in den Raum nicht vorkommen können. Die Stromzuführung zu den Elektroden erfolgt durch die aus dem Deckel herausragenden, mit Isolation *11* versehenen Stäbe *9* und *10*, die mit den Blechen *7* und *8* verbunden sind. Diese Bleche haben die doppelte Aufgabe, den Strom zuzuführen und zugleich den einzelnen Elektrodenelementen als Stütze zu dienen. Die Elektroden sind abwechselnd als Anode und als Kathode geschaltet, und dementsprechend sind die kurzen Ansatzrohre *14* abwechselnd mit der Sauerstoff- bzw. der Wasserstoffleitung verbunden. Beim Stromdurchgang durch die Zelle entsteht eine Strömung des Elektrolyten derart, daß dieser im Innern der Elektroden, die unten eine kleine Öffnung *17* besitzen, durch den Auftrieb der Gasblasen nach oben strömt und zwischen den Elektroden wieder nach unten fließt, nachdem die ge-

bildeten Gase in dem obersten Elektrodenelement *6* sich von der Flüssigkeit getrennt haben. *1* ist der eiserne Zellenmantel und *2* die isolierende Holzunterlage.

In der Folge wurden von der AMMONIA CASALE, S. A. sowie von deren Tochtergesellschaft SOCIETÀ ITALIANA RICERCHE INDUSTRIALI (SIRI) in Terni noch mehrere andere Zellenbauarten entwickelt, die zwecks Ersparnis an Bodenfläche wesentlich höher sind und mit Diaphragmen ausgerüstet wurden, weil es sich zeigte, daß bei derart hohen Zellen die Bauart ohne Diaphragma von Nachteil war, insofern als die Gasreinheit sowie die Ausbeute nachließ. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied dieser späteren Konstruktion (*F. P.* 571 231) ist, daß der Strom zwecks gleichmäßigerer Verteilung abwechselnd dem oberen und dem unteren Elektrodenende zugeführt wird. Im übrigen haben die Elektroden eine ähnliche Gestalt, wie bei der soeben beschriebenen Bauart, nur daß sich zwischen je 2 Elektroden, die möglichst dicht aneinander gerückt sind, ein Asbestdiaphragma befindet. Die neueste Bauart ist der sog. SIRI-Elektrolyseur (*I. P.* 248 203 und *Zus. P.* 251 578), der mit unipolaren Drahtnetzelektroden und Diaphragma arbeitet; die Elektroden sind wiederum als Hohlkörper ausgebildet, in denen die erzeugten Gase hochsteigen, worauf sie in einer oberhalb der Elektroden angebrachten Kammer gesammelt werden. Die Gasabführungsrohre sind hierbei seitlich an den Trögen angebracht, so daß die Zellen von oben bequem zugänglich sind. Diese Bauart hat sich bestens bewährt. Eine solche Anlage für die Erzeugung von 500 m^3/h Wasserstoff für die Ammoniaksynthese ist z. B. seit 1927 in Sabiñanigo (Spanien) in Betrieb. Die garantierte Reinheit beträgt für den Wasserstoff 99,8% und für den Sauerstoff 99,6% bei einem Energieverbrauch von 5 *kWh* je 1 m^3 Wasserstoff (0°, 760 *mm* trocken). Eine weitere Anlage von etwas kleinerer Leistung (400 m^3/h H_2) hat die SIRI selbst in Terni, u. zw. ebenfalls für Ammoniaksynthese, in Betrieb.

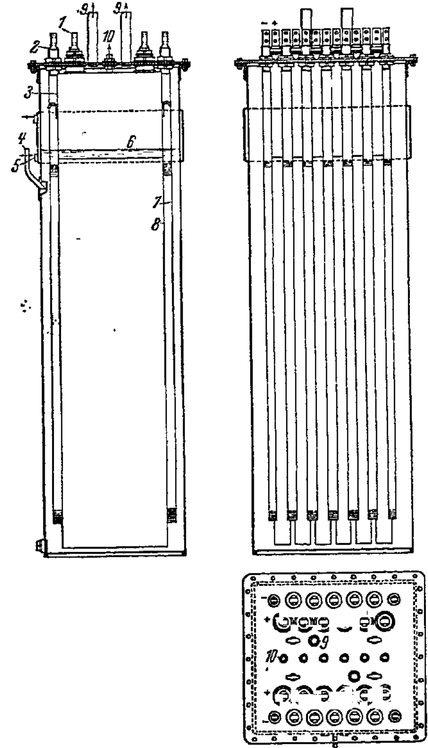


Abb. 114.
OERLIKON-Zelle der MASCHINENFABRIK OERLIKON, Oerlikon b. Zürich.
1 Stromzuführung (Anode); *2* Stromzuführung (Kathode); *3* Gassammler; *4* Zuleitung für destilliertes Wasser; *5* Kühlwasser; *6* Niveau des Elektrolyten; *7* Kathode; *8* Anode mit Asbestdiaphragmen; *9* Ableitung für H_2; *10* Ableitung für O_2.

Eine weitere, namentlich in der italienischen Stickstoffindustrie weitverbreitete Zelle ist der FAUSER-Elektrolyseur, der Bd. I, 382, Abb. 134, dargestellt ist. Die Zellen werden für Spannungen von 600–700 *V* und für Stromstärken von 12 000 bis 14 000 *Amp.* gebaut. Der erzeugte Wasserstoff hat eine Reinheit von 99,8–99,9% ohne katalytische Nachreinigung; der Energieverbrauch zur Erzeugung von 1 m^3 H_2 (0°, 760 *mm*) beträgt bei 2,3 *V* Zellenspannung 5,56 *kWh.* Eine große Elektrolyseuranlage für 30 000 *kW*, die bei der SOCIETÀ MERIDIONALE AMMONIA, Crotone, in Betrieb ist, zeigt Abb. 113.

Ein neuer Großelektrolyseur mit einer von den bisher besprochenen Zellen abweichenden Bauart wurde unlängst von der MASCHINENFABRIK OERLIKON, Oerlikon bei Zürich, herausgebracht (*D. R. P.* 442 035, 478 725, 485 952, 486 291, 486 762/63). Wie aus Abb. 114 hervorgeht, handelt es sich um eine schmale, hohe Zelle mit Drahtelektroden, u. zw. wird für die Anoden reiner Nickeldraht verwendet. Die beiden Gewindestäbe, um die der Draht in waagrechten Windungen gewickelt ist, sind nach oben verlängert und dienen gleichzeitig als Aufhängevorrichtung für die Elektrode sowie als Strom-

zuführung. Die Anoden *8* sind mit einem Asbestdiaphragma umgeben, das unmittelbar oberhalb der Anode an dem Sauerstoffsammler befestigt ist. Im Gegensatz hierzu besitzen die Kathoden keinen besonderen Gassammler, da die Zelle selbst für alle Kathoden gemeinsam als Wasserstoffsammler dient. Die Zellen werden für Stromstärken von 1500 bis 15 000 *Amp.* gebaut und enthalten dementsprechend 3—21 Elektroden. Die in Abb. 114 dargestellte Zelle für 9000 *Amp.* hat 6 Anoden und 7 Kathoden. Bei Normalbelastung beträgt die Zellenspannung 2,2 *V* und der Energieverbrauch für die Erzeugung von 1 m^3 H_2 (0°, 760 *mm*) 5,3 *kWh.* Die Reinheit der Gase, die von der Belastung unabhängig ist, beträgt mindestens 99,7%.

Dem Streben nach möglichst geringem Platzbedarf verdankt der Filterpressen-Elektrolyseur seine Entstehung, der für verhältnismäßig kleine Leistungen bereits vor 30 Jahren in der von SCHMIDT angegebenen Konstruktion (*D. R. P.* 111 131) eine ziemlich weite Verbreitung erlangt hat. Inzwischen ist es gelungen, auch diese Bauart für hohe Leistungen zu entwickeln, wobei die Frage des Diaphragmas eine besonders wichtige Rolle spielte. An erster Stelle ist hier die PECHKRANZ-Zelle zu nennen, die von der HYDROXYGÈNE, SOC. ANON., Genf, vertrieben und in Deutschland auch von der MASCHINENFABRIK SÜRTH, Sürth b. Köln, einer Zweigniederlassung der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN, A.-G., gebaut wird.

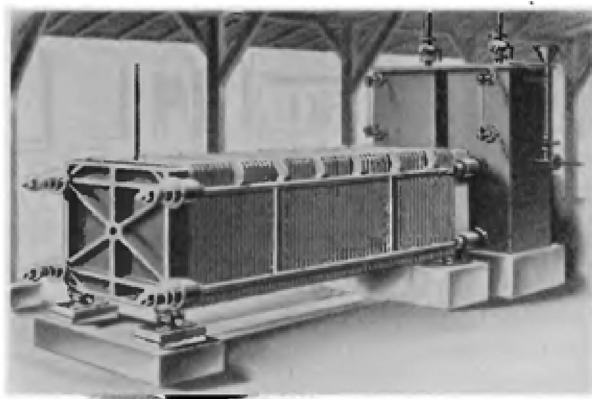


Abb. 115. PECHKRANZ-Elektrolyseur der MASCHINENFABRIK SÜRTH, Sürth b. Köln.

Das von PECHKRANZ konstruierte Diaphragma (*D. R. P.* 396 994, 400 375, 403 713) besteht aus einer mit haarfeinen Löchern versehenen, papierdünnen Nickelfolie, die auf galvanoplastischem Wege hergestellt wird, nur 0,1 *mm* stark ist und 900—1200 Löcher je 1 cm^2 besitzt. Infolge seiner außerordentlich geringen Dicke ist der Widerstand dieses Diaphragmas äußerst klein, und es soll durch die besondere Anordnung der Öffnungen auch die sichere Trennung der benachbarten Gasräume gewährleisten. Als Diaphragmenrahmen werden autogen geschweißte, stabile Formeisen verwendet, deren Rücken in ihrer Gesamtheit die äußere Oberfläche des Apparates bilden, während die gerillten Rahmenflanken den Dichtungen einen guten Halt bieten. An ihren oberen Ecken besitzen die Rahmen je eine Kammer, so daß beim Zusammenbau 2 Kanäle für die getrennte Ableitung der gebildeten Gase entstehen. Die bipolaren Elektrodenplatten sind auf der Anodenseite stark vernickelt; sie sind ebenso wie die Diaphragmenrahmen an ihren oberen Ecken mit Kammern versehen und von den Rahmen durch isolierende Dichtungen getrennt. Zwei kräftige Endplatten und mit Muttern versehene Zugstangen pressen die Elektroden und die Diaphragmenrahmen fest aufeinander, wodurch ein gasdichter Abschluß gegen die äußere Atmosphäre bewirkt wird. Die beiden Endplatten sind mit Füßen versehen, die den ganzen Elektrolyseur (Abb. 115, die neuesten Typen haben kreisförmigen Querschnitt) tragen; unmittelbar hinter dem Apparat sind die Gaskühler und Sammelbehälter aufgestellt. Je 1 m^3 H_2 werden etwas mehr als 0,8 *l* H_2O verbraucht. Ein einzelner Elektrolyseur dieses Systems kann bis zu 500 *kW* aufnehmen; für größere Leistungen werden mehrere Apparate zusammengebaut. Der Wasserstoff soll unmittelbar mit 99,5% Reinheit erzeugt werden; er kann den Zellen mit einem Druck bis zu 100 *cm* Wassersäule entnommen werden. Die größte Anlage (über 100 000 *kW*) dieser Bauart ist im Rjukan-Werk der NORSK HYDRO-ELEKTRISK

KVAELSTOF A/S in Betrieb, kleinere Anlagen arbeiten ebenfalls für Ammoniaksynthese beim ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA in Visp (Schweiz) sowie bei der SOCIETÀ ELETTRICA in Terni, ferner in Anlagen für Fetthärtung und anderen Betrieben. Vgl. ELWORTHY (*Chem. metallurg. Engin.* 38, 714 [1931]).

Eine ähnliche Bauart hat der neuerdings von der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin, auf den Markt gebrachte Filterpressen-Elektrolyseur, Bauart ZDANSKI (Abb. 116). Durch neuartige Gestaltung und Bearbeitung der Elektroden sollen die Gasblasen rasch aus dem Stromlinienfeld entfernt werden; dadurch wird eine hohe Strombelastung bei relativ niederer Spannung erzielt. Die Zelle besteht aus einem massiven, stark vernickelten Eisenrahmen; das Diaphragma (WOLINSKI, *D. R. P.* 468 452) ist aus Asbestfäden gefertigt, die einen Kernfaden aus Nickelstahl enthalten, wodurch ein sicheres Arbeiten und lange Haltbarkeit selbst bei sehr großer Flächenausdehnung der Diaphragmen (2 m^2 und mehr) erreicht wird. Die beim Stromdurchgang entwickelten Gase gelangen zunächst in eine Abscheidetrommel, wo die mitgerissene Lauge von den Gasen getrennt wird, hierauf in die als Gaswascher ausgebildeten Vorlagen, die miteinander kommunizieren, so daß der Druck im Kathoden- und Anodenraum stets gleich bleibt. Der in Abb. 116 dargestellte Elektrolyseur besteht aus 116 Einzelzellen, er nimmt rund 900 *kW* auf und leistet bei normaler Belastung stündlich 200 m^3 Wasserstoff und 100 m^3 Sauerstoff, der Energieverbrauch je m^3 H_2 (20°, feucht) soll dabei nur 4,6 *kWh* betragen bei einer Zellenspannung von 2 *V* und bei einer Gasreinheit von 99,9%. Ein noch größerer Typ für eine Belastung bis zu 6000 *Amp.* (etwa 1300 *kW*), entsprechend einer Erzeugung von 300 m^3/h Wasserstoff, ist gegenwärtig im Bau. Vgl. SANDER (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **76**, 420 [1932]).

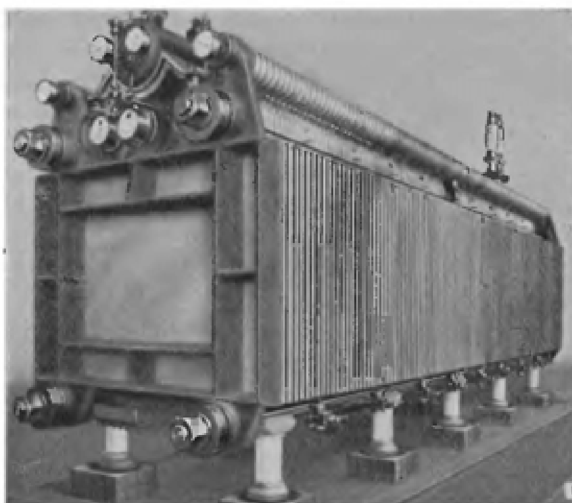


Abb. 116. Elektrolytischer Wasserstoffgenerator System BAMAG-ZDANSKI der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin.

Schließlich sind auch auf dem Gebiete der Druckelektrolyse in den letzten Jahren erfreuliche Fortschritte erzielt worden. Die Möglichkeit, durch Vornahme der Elektrolyse in druckfesten, geschlossenen Zellen unmittelbar, d. h. ohne Anwendung besonderer Kompressoren, Druckgase zu erzeugen, hat schon seit langer Zeit die Erfinder zu Versuchen in dieser Richtung angeregt, die aber infolge der recht erheblichen konstruktiven Schwierigkeiten meist ohne Erfolg blieben. Die ersten praktisch wichtigen Ergebnisse erzielte HAUSMEISTER, der sich in langjähriger Arbeit mit der Erzeugung von Druckknallgas und dessen technischer Verwertung befaßte (vgl. *D. R. P.* 409 712, 431 570, 514 391). Wesentlich schwieriger ist jedoch die getrennte Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Druck, weil gerade die Ausbildung einer unter hohem Druck betriebsicher arbeitenden und dennoch hinreichend durchlässigen Trennwand sowie der weiter erforderlichen Druckausgleichorgane durchaus nicht einfach ist. Es ist das Verdienst von NOEGGERATH, diese Aufgabe in befriedigender Weise gelöst und ferner die bei der Druckelektrolyse sich abspielenden Vorgänge durch sorgfältige Untersuchungen und Messungen geklärt zu haben (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **72**, 373 [1928]; *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 139 [1928]; Proceed. Second Internat. Confer. Bitum. Coal, Pittsburgh 1928, Bd. II, 400 bis 412; vgl. hierzu auch COEHN, *B.* **60**, 1078 [1927]; HOLMBOE, *Ztschr. Elektrochem.*

34, 67 [1928]; SCHNURMANN, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 949 [1929]). Diese Untersuchungen hatten als wichtigstes Ergebnis, daß bei gleicher Stromstärke die Zellenspannung mit wachsendem Druck abnimmt, da offenbar die an den Elektroden gebildeten Gasbläschen, deren Größe der Drucksteigerung entsprechend immer kleiner wird, bei hohem Druck dem Stromdurchgang einen geringeren Widerstand entgegensetzen als bei gewöhnlichem Druck. So kommt es, daß bei dem Druckelektrolyseur nach NOEGGERATH (*D. R. P.* 508 480) der Energieverbrauch für die Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff und 0,5 m^3 Sauerstoff von 20° nur 3,8—4,5 *kWh* beträgt einschließlich der Verdichtung sowohl des Wasserstoffs als auch des Sauerstoffs auf 150—300 *Atm.*; die Reinheit beider Gase erreicht ohne Nachreinigung 99,5 % und darüber. Diese Ergebnisse wurden mit einem Versuchsapparat gewonnen, der seit Anfang 1927 in der TECHNISCHEN HOCHSCHULE, Charlottenburg, in Betrieb steht und stündlich 1 m^3 Wasserstoff und 0,5 m^3 Sauerstoff zu liefern vermag, u. zw. bei sehr viel höheren Stromdichten, als sie bei der Elektrolyse unter atmosphärischem Druck üblich sind. Eine große, aus 6 Einheiten bestehende Anlage ist z. Z. im Bau, auf deren Betriebsergebnisse man mit Recht gespannt sein darf.

In seinen ersten Zellen verwendete NOEGGERATH elastische Diaphragmen, welche durch Formänderung bewirken, daß in beiden Gasräumen stets der gleiche Druck herrscht; hierdurch werden alle Schwierigkeiten des Dichthaltens und Zerreißens der Scheidewand beseitigt. Dieser elastische Druckausgleich, der sich als durchaus betriebsicher erwiesen hat, findet nur noch bei kleinen Anlagen (z. B. zum Füllen von Stahlflaschen) Anwendung, für große Anlagen verwendet NOEGGERATH einen neuen kompakten und einfachen Druckregler. Der erste Zersetzer bestand aus einer Reihe von Druckrohren in stehender oder liegender Anordnung, in deren Mitte die Kathode angebracht ist. Sie ist konzentrisch von der Scheidewand und diese wiederum konzentrisch von der Anode umgeben. Das Druckgefäß selbst dient zur Stromzuführung; als Elektrolyt wird Kalilauge verwendet, die sich beim Betrieb wie üblich auf 50 bis 60° erwärmt. Die an den Elektroden entwickelten Gase werden oberhalb der Druckrohre in verschiedenen Bohrungen eines Schmiedeblocks gesammelt und unter Zwischenschaltung eines Ventils in Sammelbehälter geleitet, aus denen sie zur Füllstelle für Stahlflaschen oder zu ihrer anderweitigen Verwendungsstelle strömen. Beide Elektrolyträume sind miteinander durch eine Ausgleichleitung verbunden, der das zum Nachfüllen bestimmte Wasser zufließt. Das mit großer Geschwindigkeit unter Druck zuströmende Speisewasser verhindert den Eintritt der Gase in die Ausgleichleitung. Ferner sind noch zwei Rückschlagventile vorhanden, die bei plötzlichen unvorhergesehenen Druckschwankungen den Zersetzer abschalten. Neuere Typen sind mit besonderen Asbestdiaphragmen ausgerüstet und haben liegende Filterpressenform mit kreisförmigem Querschnitt und bipolarer Schaltung der Elektroden.

Ein weiterer Druckzersetzer wird in den letzten Jahren von LAWACZECK bzw. dem CHEM.-TECHN. STUDIENBUREAU, München (*D. R. P.* 402 150, 461 688, NIEDERREITHER, *D. R. P.* 480 430) im Versuchsbetrieb erprobt. Hierbei ist in einem Druckrohr *10* (Abb. 117) von 6—8 *m* Länge eine größere Zahl von hintereinandergeschalteten Zellen gut isoliert untergebracht, die aus gelochten Nickelelektroden und einer aus Asbest und Zement gefertigten Scheidewand bestehen; der Abstand der Elektroden voneinander beträgt etwa 1,5 *mm*. Die Gase werden unter einem Druck von 150 bis 200 *atm.* erzeugt; sie werden zum Umrühren des Elektrolyten herangezogen und strömen durch Steigrohre *7* zu Abscheidetöpfen *4* und *5*, aus denen der Elektrolyt durch ein mit Wasser gekühltes Rohr *8* wieder in den Zersetzer zurückfließt. Aus einem mit Hilfe einer Pumpe periodisch mit destilliertem Wasser gefüllten, hochstehenden Druckgefäß *1* fließt das zum Nachfüllen bestimmte Wasser selbsttätig dem Kathodenraum zu. Die Gase gelangen aus den Abscheidetöpfen in ein Druckausgleichgefäß, von hier über Vorlagen in die katalytischen Reiniger und schließlich

zu den eigentlichen Druckreglern (Membranregler für kleine, Motorregler für größere Anlagen). Eine kleine Anlage dieser Art zeigt Abb. 117. Das Druckgefäß von 1 *m* Länge und 0,2 *m* lichter Weite enthält 19 hintereinandergeschaltete Zellen. Bei 200 *Amp.* und einer Elektrolyttemperatur von 30° beträgt die Zellenspannung 2,13 *V*; somit ist in dem Druckgefäß eine Leistung von 8,1 *kW* untergebracht. Der Energieverbrauch für die Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff und 0,5 m^3 Sauerstoff (15°, 760 *mm*) beträgt in diesem Falle 4,7 *kWh*, und die Reinheit der Gase erreicht bei dieser Belastung für den Wasserstoff 100% (ohne Nachreinigung) und für den Sauerstoff 98,5%. Eine größere Anlage nach diesem Verfahren war im Jahre 1928 im GASWERK MOOSACH der Stadt München in Betrieb; sie sollte unter Verwendung von Nachtstrom stündlich 330 m^3 Wasserstoff von 300 *at* Druck liefern, scheint aber nicht den gehegten Erwartungen entsprochen zu haben; doch wurde das Verfahren seitdem wesentlich vervollkommnet. Weitere Druckelektrolyseure beschreiben die *D. R. P.* 351 383, 396 221, 422 530, 453 275 und 529 068.

FAUSER (*Giorn. Chim. ind. appl.* 8, 479 [1929]) hat auf Grund von Versuchen von P. MARCUS die Druckelektrolyse als unwirtschaftlich bezeichnet, doch scheinen die von ihm erhobenen Einwendungen einer näheren Prüfung nicht standzuhalten. Im übrigen wird ja bald die Praxis eine endgültige Entscheidung dieser Frage bringen.

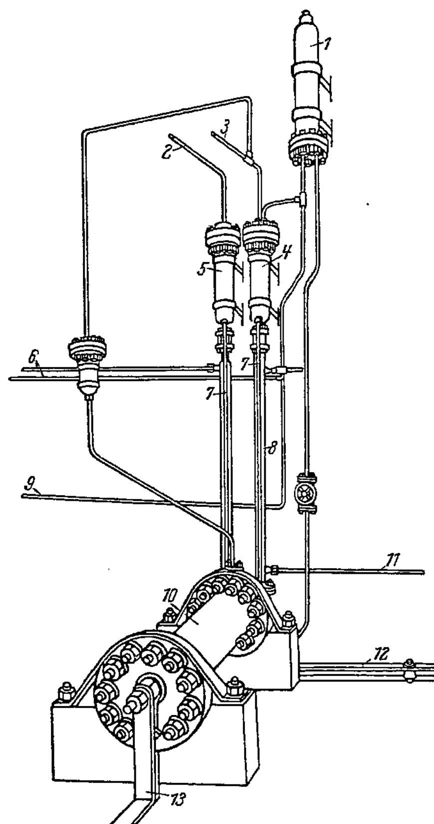


Abb. 117. Druckzersetzer von LAWACZECK. *1* Nachfüllgefäß; *2* Sauerstoffaustritt; *3* Wasserstoffaustritt; *4* Abscheidetopf für Wasserstoff; *5* Abscheidetopf für Sauerstoff; *6* Kühlwasserabfluß; *7* Gas-Elektrolyt-Steigrohr; *8* Elektrolytrücklauf mit Kühlmantel; *9* zur Wasserpumpe; *10* Druckelektrolyseur; *11* Kühlwasserzufluß; *12* – Stromschiene; *13* + Stromschiene.

Zusammenfassend läßt sich über die Elektrolyseure sagen, daß sie sehr reines Gas liefern und nur sehr wenig Bedienung erfordern; dagegen beanspruchen ältere monopolare Zellen eine nicht unbeträchtliche Grundfläche, und ein Nachteil fast sämtlicher Elektrolyseure ist der hohe Energieverbrauch (4,5–5,5 *kWh* für 1 m^3 Wasserstoff), so daß diese Art der Wasserstoffgewinnung nur dann wirtschaftlich ist, wenn neben dem Wasserstoff auch der Sauerstoff zu angemessenem Preise abgesetzt werden kann bzw. wenn mit Hilfe von billiger Wasserkraft erzeugter Strom zur Verfügung steht, wie dies namentlich bei einigen großen Ammoniak- und Fetthärtungsanlagen des Auslandes der Fall ist. Um den bei der Elektrolyse des Wassers als Nebenprodukt gewonnenen Sauerstoff besser verwerten zu können, hat man sich an manchen Orten mit Erfolg bemüht, in der Nachbarschaft der Wasserstoff verbrauchenden Betriebe andere Industrien anzusiedeln, die einen großen Sauerstoffverbrauch haben, denen infolgedessen das Gas ohne vorherige Kompression unter mäßigem Druck in Rohrleitungen zugeführt werden kann. Ein Beispiel hierfür sind die Anlagen der KNOWLES OXYGEN CO. in Wolverhampton, Sheffield und an anderen Orten.

Wesentlich günstiger in wirtschaftlicher Hinsicht liegen die Verhältnisse überall dort, wo der Wasserstoff als Nebenprodukt entsteht, so vor allem bei der Elektrolyse der Chloralkalien (s. Bd. III, 235). Die großen Anlagen, die auf diesem Wege Ätznatron bzw. Ätzkali und Chlor gewinnen, ließen lange Jahre den an der Kathode entwickelten Wasserstoff unbenutzt in die Luft entweichen, da die hierbei gewonnenen

Wasserstoffmengen den Bedarf an diesem Gase weit überstiegen. So erzeugten allein die 3 Werke der *I. G.* in Griesheim a. M., Bitterfeld und Rheinfelden bereits im Jahre 1910 ungefähr 7 Million. m^3 Wasserstoff im Jahre, wovon nur ein verhältnismäßig kleiner Teil aufgefangen wurde. Mit der Verwertung dieses als Nebenprodukt gewonnenen Wasserstoffs wurde in Griesheim wie auch in Leopoldshall um das Jahr 1895 etwa begonnen, indem man das Gas in Stahlflaschen, auf 150 *Atm* verdichtet, in den Handel brachte. Durch die Abgabe dieses Gases zu billigem Preise hat die *Griesheim* sehr wesentlich zur Förderung der Luftschiffahrt in Deutschland beigetragen, vgl. LEPSIUS (*Verh. Ver. Bef. Gew.* **1912**, H. 2). Auch eine Reihe anderer Fabriken, wie *I. G.*, Gersthofen, Bitterfeld, HEYDEN, CHEM. FABRIK BUCKAU, Ammendorf bei Halle a. d. S., Salzbergwerk Neu-Staßfurt, DEUTSCHE SOLVAY-WERKE, Bernburg, bringen verdichteten Wasserstoff, der auf elektrolytischem Wege als Nebenerzeugnis gewonnen ist, auf den Markt. Der Vertrieb dieses Gases erfolgt ausschließlich durch die VEREINIGTE SAUERSTOFFWERKE, G. M. B. H., Berlin.

Eine ausführliche Darstellung des gegenwärtigen Standes der Wasserstoffgewinnung durch elektrolytische Zersetzung findet sich bei V. ENGELHARDT (s. Literatur).

3. Zersetzung von Wasser durch Metalle und Metallhydride.

Es ist bekannt, daß zahlreiche Metalle in Berührung mit Wasser Wasserstoff entwickeln, wobei zugleich der Sauerstoff des Wassers an das betreffende Metall gebunden wird. Die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft; andere Metalle, wie Magnesium und Zinkstaub, wirken nur auf kochendes Wasser ein, während wieder andere, so namentlich das Eisen, Wasser nur bei Rotglut zersetzen, bei Anwendung hoher Drucke indessen auch schon bei erheblich niedrigerer Temperatur. Um die lebhafte Reaktion des Natriums mit Wasser zu mäßigen, hat man eine Blei-Natrium-Legierung mit etwa 30% Natrium hergestellt, die unter dem Namen Hydron vor einer Reihe von Jahren im Handel war, ferner Mischungen von Natrium mit Siliciden (*A. P.* 977 442). Aluminium vermag gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser lebhaft zu zersetzen, wenn es vorher „aktiviert" worden ist. Dies erreicht man durch Behandlung des Metallpulvers mit Quecksilberchlorid und Cyankalium (MAURICHEAU-BEAUPRÉ, *F. P.* 392 725) oder besser nach einem von *Griesheim* angegebenen Verfahren (*D. R. P.* 229 162) durch Zusatz von je 1% Quecksilberoxyd und Ätznatron. Eine beträchtliche Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung soll man nach *D. R. P.* 294 910 erzielen, wenn man die Aktivierung des Aluminiums bei erhöhter Temperatur vornimmt. Aus 1 *kg* aktiviertem Aluminium, dessen Volumen nur 0,8 *l* beträgt, erhält man 1,0—1,2 m^3 Wasserstoff von 0° und 760 *mm* Druck. UYENO schlägt in dem *D. R. P.* 259 530 zu dem gleichen Zweck die Verwendung einer Legierung aus Aluminium, Quecksilber und Zink oder Zinn vor.

Von sämtlichen obengenannten Verfahren hat lediglich die Zersetzung des Wasserdampfes durch Eisen technische Bedeutung erlangt. Dieses Verfahren wird heute in großem Umfang in der Praxis benutzt, und es sind zu seiner Durchführung außerordentlich viele Ausführungsarten angegeben worden. Allen diesen Verfahren liegt die bereits im Jahre 1783 von LAVOISIER beobachtete Reaktion: $3Fe + 4H_2O \leftrightarrows Fe_3O_4 + 4H_2$ zugrunde, deren Verlauf eingehend von ST. CLAIRE-DEVILLE, PREUNER und anderen Forschern untersucht worden ist.

Als erster hat COUTELLE bereits im Jahre 1794 diese Umsetzung technisch verwertet. COUTELLE hatte als Kommandeur der französischen Luftschiffertruppe mit Rücksicht auf die damalige Knappheit an Schwefel von der Regierung den Auftrag erhalten, ein neues Verfahren ausfindig zu machen, das ohne Verwendung von Schwefelsäure die Gewinnung von Wasserstoff gestattete. Er ließ einen Ofen mit Holzfeuerung errichten, in dem 7 mit eisernen Drehspänen gefüllte Retorten erhitzt wurden. Sobald diese rotglühend waren, wurde Wasserdampf über das Eisen geleitet. Das am anderen Ende des Ofens entweichende Gas wurde mit Wasser und Kalkmilch gewaschen und gelangte dann unmittelbar in den Ballon. Dieses Verfahren wurde von den Franzosen während der Revolutionskriege im Felde

benutzt; es hatte jedoch große Mängel und wurde daher bald wieder verlassen. Erheblich später (1846) fand GILLARD, daß sich das bei der Einwirkung von Wasserdampf auf das Eisen gebildete Eisenoxyd in den Retorten selbst durch Überleiten von Generatorgas leicht wieder zu metallischem Eisen reduzieren läßt, daß also theoretisch eine bestimmte Menge Eisen unbegrenzte Mengen Wasserstoff liefern kann. Eine zweite wichtige Verbesserung erfuhr dieses Verfahren im Jahre 1869 durch GIFFARD, der an Stelle von Eisendrehspänen zuerst mit Erfolg natürliches poröses Eisenoxyd (Eisenglanz) benutzte. Er fand, daß dieses Erz bei der Reduktion mit Generatorgas ein sehr fein verteiltes Eisen liefert, das sich zur Wasserstoffgewinnung besonders gut eignet. Der von GIFFARD konstruierte Apparat bestand aus einem mit Koks gefüllten Schachtofen zur Herstellung des Generatorgases und einem ähnlich gebauten zylindrischen Ofen, der mit Graupen von Eisenerz gefüllt war. Zwischen beiden Zylindern war ein mit Schamottebrocken gefüllter Turm eingeschaltet, der den Flugstaub zurückhalten sollte. Das heiße Generatorgas trat von unten in den mit Erz gefüllten Schachtofen ein, reduzierte beim Aufsteigen den Eisenglanz, und die Abgase entwichen am oberen Ende des Ofens in den Kamin. Nach beendeter Reduktion wurde durch die erhitzte Eisenschicht Wasserdampf hindurchgeleitet, wodurch das Eisen wieder in Eisenoxyduloxyd verwandelt wurde, während gleichzeitig Wasserstoff entwickelt wurde, der am oberen Ende des Ofens austrat, mit Wasser gekühlt und hierauf mit Ätzkalk getrocknet wurde. Das gebildete Eisenoxyd wird hierauf wieder mit Generatorgas reduziert, worauf von neuem Wasserdampf eingeleitet wird, und so fort. Da das Eisen sich aber bei häufiger Wiederholung dieses Prozesses mit einer Schicht von Schwefeleisen überzog, mußte die Erzfüllung von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Später wurde dieses Verfahren auch in England von LANE benutzt, der gleichfalls Hämatit, jedoch in Form von gepreßten Fliesen, benutzte. Auch wurden in England kleine fahrbare Apparate nach diesem System gebaut.

Eine weitere Verbesserung erfuhr das Verfahren von GIFFARD durch STRACHE, der hinter dem mit Eisenerz gefüllten Zylinder noch einen dritten, mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Schachtofen anordnete; dieser wurde durch die Abgase hoch erhitzt und diente so als Wärmespeicher für den nach beendeter Reduktion des Eisenerzes eingeleiteten Wasserdampf (*D. R. P.* 77350). Ferner empfahl STRACHE die Verwendung von Holzkohle an Stelle von Koks, um ein schwefelwasserstofffreies Generatorgas zu erzeugen, wodurch die Erzfüllung erheblich länger verwendbar war.

Da bei der Reduktion des Eisenoxyds mit Generatorgas in der Regel auf dem Eisen Kohlenstaub abgeschieden wird, der Carbidbildung hervorruft, die dann zur Verunreinigung des Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen Veranlassung geben kann, suchte man eine Zersetzung dieser Kohlenwasserstoffe in der Hitze herbeizuführen, indem man dem Eisen Kupfer, Blei, Vanadium oder Aluminium in geringer Menge zusetzte (*D. R. P.* 234 175). Zu dem gleichen Zweck hat die INTERNATIONALE WASSERSTOFF-A.-G. vorgeschlagen, an Stelle von Generatorgas ein vorwiegend Wasserstoff enthaltendes Reduktionsgas (Wassergas) zu verwenden, wobei die Abscheidung von Kohlenstoff auf dem Eisen sehr gering sein soll. Weiter empfahl die genannte Gesellschaft, von grobstückigem oxydischen Eisenerz auszugehen und dieses bei etwa 800° zu reduzieren, auf welche Weise ein sehr poröser und dennoch fester Eisenschwamm erhalten wird, der zur Gewinnung von reinem Wasserstoff im Dauerbetrieb sehr geeignet sein soll (*D. R. P.* 244 732). Zur Ausführung dieses Verfahrens benutzte die IWAG Doppelretorten aus Stahlguß (Abb. 118), von denen jeweils 8 Stück in einem Ofen eingebaut waren. Die mit Eisenschwamm gefüllten Retorten wurden auf 800° erhitzt, worauf Wasserdampf hindurchgeleitet wurde. Das gebildete Eisenoxyduloxyd wurde mit Hilfe von Wassergas wieder reduziert u. s. f. Wie aus der Abb. 118 ersichtlich, werden auch die Reduktionsgase, die ja noch brennbare Bestandteile enthalten, zur Heizung der Retorten mitverwendet, ebenso die beim Ausspülen der Retorten mit Wasserdampf entweichenden letzten Gasreste, die die Reinheit des Wasserstoffs beeinträchtigen. Auf diese Weise erzielt man eine Reinheit von 98% unter vollkommener Ausnutzung der in den Abgasen enthaltenen brennbaren Bestandteile.

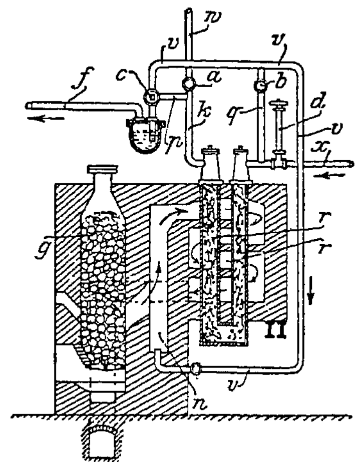


Abb. 118. Ofen zur Herstellung eines für die Gewinnung von reinem Wasserstoff geeigneten Eisenschwamms der INTERNATIONALEN WASSERSTOFF-A.-G. gemäß *D. R. P.* 244 732.

r sind 2 mit Eisenerz gefüllte Retorten, welche von dem Generator *g* aus beheizt werden, dessen Abgase durch die Kammer *n* zu den Retorten gelangen und diese umspülen. *w* ist die Zuleitung des Reduktionsgases. Durch Öffnen des Ventils *a* gelangt das Gas durch Rohr *k* in die Retorten, durchzieht diese hintereinander und geht durch Rohr *q* und Ventil *b* in das Abzugrohr *v* nach Kammer *n*, in welcher die noch brennbaren Teile mit dem Generatorgas verbrannt werden. Nach der Reduktion des Eisenerzes werden die Ventile *a* und *b* geschlossen und der Dreiweghahn *c* so geöffnet, daß die Retorten durch die Rohre *k*, *p* mit der Leitung *v* in Verbindung bleiben. Nun wird durch Leitung *x* und das Ventil *d* Dampf eingelassen und zunächst der Gasinhalt der Retorten und Leitungen durch die Leitung *k*, *p*, *v* in die Kammer *n* abgetrieben. Darauf wird der Dreiweghahn *c* so gestellt, daß der nunmehr entstehende reine Wasserstoff durch die Leitung *f* nach dem Kühler gelangen kann.

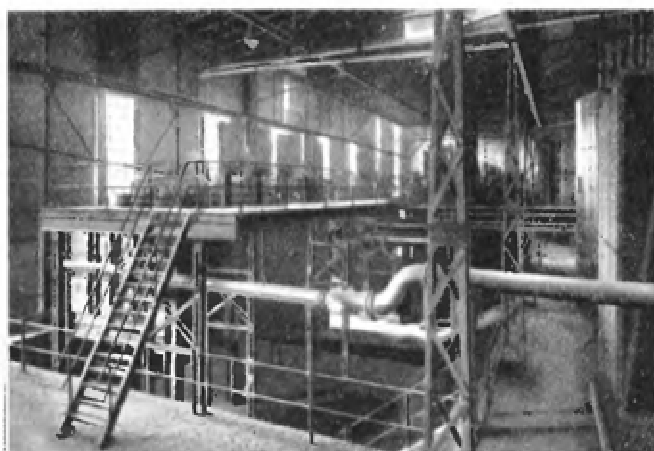


Abb. 119. Reduktionsofen der Wasserstoffanlage der Ölwerke Germania, Emmerich a. Rh., erbaut von Bamag-Meguin A.-G., Berlin.

Anlagen nach diesem System wurden in Köln sowie in Fischamend (Niederösterreich) für militärische Zwecke gebaut. Die Ausführung dieses Verfahrens wurde in der Folge von der Bamag-Meguin A.-G. übernommen, die derartige Anlagen in größerer Zahl auch für industrielle Zwecke errichtet hat. Abb. 119 und 120 zeigen die Ofenanlage der Ölwerke Germania in Emmerich am Rhein.

Ein ähnliches Verfahren wurde in Frankreich von Jaubert ausgearbeitet, worüber Pascal (Techn. moderne **17**, 450 [1925]) nähere Angaben macht.

Der Ofen enthält 36 stehende Eisenretorten von je 3 *m* Höhe und 22 *cm* l. W. Der Dampf bzw. das Reduktionsgas treten am oberen Ende ein, während der Wasserstoff bzw. die Abgase am unteren Ende entweichen. Zur Erzeugung von 100 m^3/h Wasserstoff ist ein nutzbares Retortenvolumen von 4,3 m^3 erforderlich, das 7200 *kg Fe* enthält (an Stelle der theoretisch notwendigen 188 *kg*). Diese Tatsache zeigt, daß das Eisen nur oberflächlich reagiert. Die Dampfperiode (10′) wechselt mit der Reduktionsperiode (20′) ständig ab. Die Eisenfüllung muß alle 30 Tage, mitunter auch schon nach 14 Tagen ausgewechselt werden. In der Zwischenzeit muß der sich auf dem Eisen absetzende Kohlenstoff öfters durch Einblasen von Luft beseitigt werden.



Abb. 120. Wassergasanlage der Ölwerke Germania, Emmerich a. Rh., erbaut von der Bamag-Meguin A.-G., Berlin.

Da die eisernen Retorten keine genügende Haltbarkeit zeigten und da überdies bei Anlagen von großer Leistung eine beträchtliche Anzahl von Retorten nötig war, ist man in der Folge wieder zu der Anwendung von Schachtöfen mit Innenbeheizung zurückgekehrt, wie sie bereits bei dem obenerwähnten Verfahren von Strache in Anwendung waren. Als Füllung wurden die verschiedensten eisenhaltigen Materialien in Vorschlag gebracht, so z. B. schwefel-, arsen- und zinkfreie Pyritabbrände (*D. R. P.* 220 889) oder Rostspat, der durch Rösten von Spateisenstein an der Luft gewonnen wird (*D. R. P.* 232 347), oder durch Reduktion von Eisenoxyd unter Einbettung in Kohle gewonnener, sog. schwedischer Eisenschwamm

(*D. R. P.* 283 501), ferner gußeiserne Späne von besonderer Herstellung (*D. R. P.* 289 207), Manganeisenerz (*D. R. P.* 290 869) sowie Legierungen von Eisen mit größeren Mengen von Mangan, Chrom, Wolfram oder Titan (*D. R. P.* 270 704). Nur wenige dieser Materialien haben jedoch in die Praxis Eingang gefunden, und man verwendet heute für diesen Zweck fast ausschließlich Brauneisenerz.

Auch für die Konstruktion der Öfen und ihre Beheizung wurden ungemein zahlreiche Vorschläge gemacht, namentlich von MESSERSCHMITT, dessen Verfahren sich durch besonders wirtschaftliche Beheizung auszeichnet und eine weite Verbreitung erlangt hat (*D. R. P.* 263 391, 266 863, 267 594, 268 339, 284 532, 268 062, 276 132, 274 870, 277 500, 291 902, 276 719, 297 900, 291 603, 306 314).

Der MESSERSCHMITT-Generator (Abb. 121) besteht aus einem eisernen runden Mantel, welcher mit Schamottemauerwerk ausgekleidet ist. In ersterem befindet sich ein oben offener Schamottezylinder, der im Innern ein Gitterwerk aus Schamottesteinen erhält. Dieser Raum dient als Überhitzer für den Dampf und gleichzeitig als Heizraum für das Eisenerz, das sich zwischen der äußeren Generatorausmauerung und dem Innenzylinder befindet. Das zur Reduktion des Erzes erforderliche Gas wird von unten aus in den Kontaktraum eingeführt, durchstreicht die Eisenmasse und mischt sich am oberen Rand mit Luft, welche dort eintritt, um, soweit noch brennbares Gas vorhanden ist, zu verbrennen und beim Abwärtsströmen durch den Heizraum diesen zu heizen. Die Abführung der Verbrennungsgase erfolgt von der unteren Mitte des Apparates aus in ein nach oben geführtes Rohr, welches unter einem Schornstein mündet. Auf die Reduktionsperiode folgt die Gasungsperiode. Das Einlaßventil für das Reduktionsgas sowie die Abgaseklappe werden geschlossen, und das Dampfventil sowie die Spülklappe, welche an den Wasserstoffabgang anschließt, werden geöffnet; der Dampf tritt unten in den Apparat ein, durchströmt den Heizraum, wobei er an dem heißen Gitterwerk überhitzt wird, und strömt dann in den Kontaktraum. Hier geht die Bildung des Wasserstoffs unmittelbar vor sich. Solange der Wasserstoff noch mit Reduktionsgasen der vorhergehenden Periode vermischt ist, wird er durch eine Spülklappe ins Freie gelassen (Spülperiode). Alsdann wird er durch eine Wassertauchung in den Wäscher und aus diesem in den mit Gasreinigungsmasse gefüllten Reiniger übergeleitet, woselbst er vom Schwefelwasserstoff befreit wird. Diese Gasperiode dauert 8–10′, worauf eine 3–5′ dauernde Lüftungsperiode folgt, die den Zweck hat, den auf dem Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff zu verbrennen. Hierauf beginnt von neuem die Reduktion des Eisenoxyds und die Heizung des Schachtofens mit Wassergas. Die genannten 4 Perioden bilden einen Arbeitsgang, der etwa $^1/_2{}^h$ dauert.

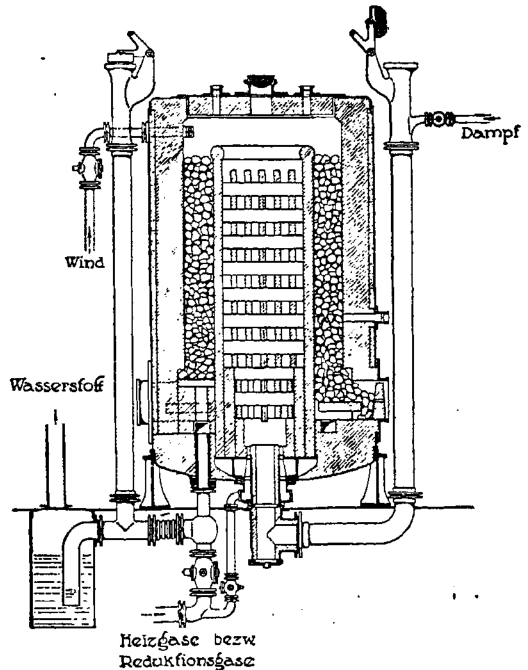


Abb. 121. Wasserstoffgenerator nach FRANCKE-MESSERSCHMITT der FRANCKE-WERKE, A.-G., Bremen.

Die Anlage kann sowohl kontinuierlich wie mit Unterbrechung betrieben werden, da der Generator in 7–8^h angeheizt werden kann. Die Bedienung der Anlage besteht lediglich in der Beobachtung der Temperatur an einem Pyrometer sowie in der Hebelumstellung bei den einzelnen Arbeitsperioden. Alle Hebelstellungen werden selbsttätig verriegelt, so daß falsche Ventilstellungen nicht vorkommen können. Als Zusatzanlage zu dem Wasserstoffgenerator ist noch eine besondere Wassergasanlage nach dem System DELLWIK-FLEISCHER erforderlich, u. zw. kommt in der Regel auf 2–3 Wasserstoffgeneratoren ein Wassergasgenerator. Die militärischen Anlagen in Köln, Königsberg, Mannheim, Schneidemühl u. s. w. verfügten außerdem noch über einen zweiten Wassergasgenerator sowie einen vierten Wasserstoffgenerator als Reserve. Die Erzfüllung eines Schachtofens beträgt 3000 bis 3500 *kg* Brauneisenerz, die nach MÜLLER (*Ztschr. kompr. flüss. Gase* **20**, 4) in den ersten Betriebstagen 70–75 m^3 Wasserstoff bei jeder Dampfung liefert, bei 47 Dampfungen in 24^h also rund 3400 m^3 Gas; da aber die Reaktionsoberfläche durch Sintern der Erzmassen

alsbald verkleinert wird, geht die Ausbeute allmählich auf etwa die Hälfte zurück, so daß also ein Generator in 24^h nur noch etwa 1650 m^3 Gas liefert. Mit gutem Erz lassen sich, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, mit einer Erzfüllung 60 000—100 000 m^3 Wasserstoff herstellen. Die zweckmäßige Beheizung des Generators sowie die Ausspülung der Rauchgase vor dem Beginn der Gasperiode bewirken, daß das Gas eine gleichbleibende Zusammensetzung und eine Reinheit von 98,5—99 % hat. Die Verunreinigungen des Wasserstoffs bestehen aus geringen Mengen Kohlenoxyd und Methan. Die Anlagen, die von der Firma FRANCKE-WERKE, A.-G., in Bremen gebaut werden, haben sich recht gut bewährt. Ähnliche Wasserstofferzeuger nach dem Schachtverfahren werden von der BAMAG-MEGUIN A.-G. und der JULIUS PINTSCH A.-G., Berlin, gebaut.

Weitere Vorschläge zur Zersetzung von Wasserdampf an glühendem Eisen machten in neuerer Zeit GRIGGS (*D. R. P.* 374 484, 389 295), L'OXHYDRIQUE FRANÇAISE (*D. R. P.* 411 047, 421 736, 433 519), CIE. ALAIS FROGES ET CAMARGUE (*D. R. P.* 430 818, 463 947), EDWIN (*D. R. P.* 449 281), GROSSMANN (*D. R. P.* 458 187), LICHTENBERGER und KAISER (*D. R. P.* 461 044), BAMAG-MEGUIN A.-G. (*D. R. P.* 491 789, 501 197, 518 890), METAL RESEARCH CORP. (*D. R. P.* 503 111) sowie *I. G.* (*D. R. P.* 506 041), auf die nur verwiesen werden kann.

Das Eisen läßt sich aber nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch mit flüssigem Wasser in Reaktion bringen, wenn man unter hohem Druck arbeitet. Bei diesem von BERGIUS angegebenen Verfahren (*D. R. P.* 254 593, 262 831, 277 501, 286 961) werden in einem geschlossenen Druckgefäß aus gepreßtem Stahl Eisenspäne mit Wasser bis weit über dessen Siedepunkt, etwa bis auf 300°, erhitzt. Unter der Wirkung des hierbei entstehenden hohen Druckes wird das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt; letzterer wird von dem Eisen gebunden, während der Wasserstoff sich in dem oberhalb des Reaktionsraums angebrachten, zweckmäßig auf niedrigerer Temperatur gehaltenen Gasraum ansammelt. Die Gasentwicklung soll sehr rasch von statten gehen, namentlich wenn ein elektrolytisch leitender Stoff, z. B. etwas Kochsalz oder Eisenchlorür, in dem Wasser gelöst und außerdem noch ein anderes Metall, z. B. ein Stück Kupferblech, zugegen ist. Wenn ein an dem Apparat angebrachtes Manometer einen Druck von etwa 300 *Atm.* anzeigt, wird der Wasserstoff durch ein am Deckel des Apparates angebrachtes Ventil abgelassen, u. zw. mit solcher Geschwindigkeit, daß der Druck in dem Apparat möglichst auf gleicher Höhe bleibt. Das nach diesem Verfahren erzeugte Gas ist nach Angabe des Erfinders (*Ztschr. kompr. flüss. Gase* **17**, 33 [1915]) außerordentlich rein (99,95 %); zudem ist hier keine nachträgliche Kompression erforderlich, wenn der Wasserstoff in Stahlflaschen abgefüllt werden soll. Das bei der Umsetzung gebildete Eisenoxyduloxyd wird nach beendeter Gasentwicklung aus dem Apparat herausgenommen, getrocknet, mit Kohle gemischt und in einem Retortenofen auf 1000° erhitzt. Hierbei erhält man ein sehr poröses, für die Wasserzersetzung besonders geeignetes Eisen, das wesentlich schneller reagiert als gewöhnliche Drehspäne; das bei der Reduktion entstehende Kohlenoxyd soll zur Heizung der Druckgefäße mit verwendet werden. Welche Ergebnisse mit diesem Verfahren im großen bisher erzielt wurden, ist nicht bekanntgeworden. Eine seinerzeit in Hannover errichtete Versuchsanlage, in der Druckgefäße von 30 *l* Nutzinhalt zur Anwendung kamen, mit denen in einer Operation von 5^h Dauer etwa 45 m^3 Wasserstoff gewonnen werden konnten, ist in der *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **17**, 37, beschrieben. Im kleinen hat das Verfahren von BERGIUS im Kriege eine ziemlich ausgedehnte Verwendung gefunden zur Erzeugung von hochgepreßtem Wasserstoff, der zum Betrieb von Preßgas-Minenwerfern benutzt wurde. Hierfür wurden von der Maschinenfabrik EHRHARDT & SEHMER, G. M. B. H., Saarbrücken, besondere kleine, leicht zu befördernde und einfach zu beheizende druckfeste Gaserzeuger gebaut (*D. R. P.* 307 031).

Eine sehr rasche und bequeme Erzeugung von Wasserstoff ist ferner mit Hilfe der Metallhydride möglich; von diesen hat bisher nur das Calciumhydrid tech-

nische Bedeutung erlangt. Es zersetzt sich bei bloßer Berührung mit Wasser nach der Gleichung: $CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2$. Hierbei wird also nicht nur der in dem Hydrid enthaltene Wasserstoff, sondern noch ein weiteres *Mol.* Wasserstoff aus dem Wasser in Freiheit gesetzt. Nach obiger Gleichung erhält man aus 1 *kg* Hydrid 1123 *l* Wasserstoff bei 15° und 760 *mm*; da das technische Hydrid jedoch gewöhnlich nur 90%ig ist, so beträgt die Gasausbeute aus 1 *kg* rund 1 m^3. Infolge dieser günstigen Gewichtsverhältnisse hat man schon frühzeitig das Calciumhydrid zur Wasserstoffgewinnung für die Luftschiffahrt herangezogen; ja man hat sogar vorgeschlagen, den bei irgend einem chemischen Verfahren, z. B. bei der Elektrolyse der Chloralkalien, entstehenden Wasserstoff nicht wie üblich in den schweren Stahlflaschen zu verdichten, sondern ihn an Calcium zu binden; leider stand aber der Ausführung dieser Idee bisher der hohe Preis des Calciummetalls im Wege.

Da die Zersetzung des Hydrids durch Wasser ein vollkommen analoger Prozeß ist wie die Acetylengewinnung aus Calciumcarbid (Bd. I, 145), so sind auch die benutzten Apparate einander recht ähnlich. Kleine Entwickler nach dem Einwurfsystem gelangten bereits vor etwa 25 Jahren zur Füllung der im Wetterdienst benutzten Pilotballons zur Einführung; für militärische Zwecke wurde das Verfahren namentlich in Frankreich weiter ausgebaut, wo während der großen Manöver im Jahre 1911 fahrbare Gaserzeuger von 1500 m^3 Stundenleistung benutzt wurden. Diese waren mit 20 *t* Calciumhydrid ausgerüstet und vermochten folglich 20 000 m^3 Wasserstoff zu erzeugen.

Bei der Zersetzung größerer Mengen Calciumhydrid mit Wasser bereitet die außerordentlich starke Wärmeentwicklung erhebliche Schwierigkeiten, so daß die Kühlung und Trocknung des nach diesem Verfahren gewonnenen Wasserstoffs besondere Sorgfalt erfordert. Recht zweckmäßig wird diese Aufgabe gelöst durch ein von Jaubert angegebenes Verfahren (*D. R. P.* 198 303), wonach das aus dem Entwickler entweichende Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf durch eine Reihe weiterer, mit Calciumhydrid beschickter Gaserzeuger geleitet wird. Auf diese Weise wird nicht nur der Wasserstoff getrocknet, sondern zugleich die Gasausbeute wesentlich erhöht. Für die großen militärischen Gaserzeuger, wie sie im französischen Luftschifferpark von Chalais-Meudon gebaut wurden, hat Lelarge einen besonderen Kühler (*D. R. P.* 253 078) konstruiert, der sich durch hohe Kühlwirkung bei geringem Raumbedarf auszeichnet. Zugleich wird hierbei der Wasserstoff von dem Ammoniak befreit, das aus dem im Hydrid stets enthaltenen Calciumnitrid herrührt. Mit einem derartigen Kühler von nur 50 *cm* Höhe konnten stündlich 500 m^3 Gas von 100 auf 15° abgekühlt werden. Im allgemeinen ist die Ausbreitung dieses Verfahrens bisher an dem hohen Preise des als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Hydrids benutzten Calciummetalls gescheitert; wenn es jedoch gelänge, die Herstellungskosten des Calciumhydrids wesentlich zu verringern, so hätte dieses Verfahren der Wasserstoffgewinnung wegen seiner Einfachheit die besten Aussichten. Einen einfachen Apparat zur Zersetzung von Calciumhydrid mit Wasser hat in neuerer Zeit Zampa (*D. R. P.* 410 543) angegeben, ebenso Meszner (*D. R. P.* 455 845). Über Herstellung von Calciumhydrid s. Bd. III, 42; ein Verfahren zur direkten Herstellung von Alkalihydriden wurde der *Scheideanstalt* geschützt (*D. R. P.* 490 077); vgl. auch Tiede (*D. R. P.* 417 508).

Literatur: Roll-Hansen, Zersetzung von Calcium-Wasserstoffverbindungen (Diss. Darmstadt 1912); von Skopnik, Eisenerze für die Wasserstoffgewinnung (*Chem.-Ztg.* 43, 481 [1919]); von Skopnik, Herstellung von Wasserstoff für industrielle Zwecke (*Chem.-Ztg.* 50, 473 [1926]); Taylor, Industrial Hydrogen, S. 25–59, New York 1921.

4. Zersetzung von Wasser durch Kohle.

Diese Reaktion wird heute in größtem Maßstabe zur technischen Gewinnung von Wasserstoff benutzt. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch glühenden Koks verlaufen bekanntlich folgende 2 Reaktionen:



$$1.\ C + H_2O = CO + H_2;\quad 2.\ C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2,$$

worüber unter Wassergas, Bd. X, 361, eingehende Angaben gemacht wurden.

Das „Wassergasgleichgewicht“ stellt sich bei hoher Temperatur (oberhalb 1000°) zugunsten der Gleichung 1, bei niedriger Temperatur (etwa 800°) zugunsten der Gleichung 2 ein. Das „ideale“ Wassergas, nach Gleichung 2 gewonnen, besteht aus 66,7% Wasserstoff und 33,3% Kohlendioxyd. Ein solches Gasgemisch wäre zur Gewinnung von reinem Wasserstoff sehr geeignet, da die Abscheidung des Kohlendioxyds technisch sehr einfach zu erreichen ist. Man hat sich denn auch in früherer Zeit wiederholt bemüht, den Wassergasprozeß nur nach Gleichung 2 zu leiten, wobei jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur immer kleiner wird.

Diesen Übelstand hat man durch verschiedene Mittel zu beseitigen gesucht. So soll man nach *D. R. P.* 67827 von FRIEDR. KRUPP durch Imprägnieren der Kohle mit löslichen Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden eine wesentlich energischere Einwirkung des Wasserdampfes auch bei niedriger Temperatur erzielen. Zu dem gleichen Zweck schlugen DIEFFENBACH und MOLDENHAUER (*E. P.* 7718, 7719, 7720 [1910]) einen Zusatz von Alkalisulfaten, -silicaten oder -chloriden vor. Eine Beschleunigung der Wassergasbildung bei niedriger Temperatur läßt sich auch erreichen, wenn man nach *D. R. P.* 259 030 die Kohle in einem Druckgefäß und bei Gegenwart eines löslichen Katalysators mit flüssigem Wasser auf etwa 340° erhitzt, namentlich wenn hierbei die gebildete Kohlensäure ständig abgeführt wird (vgl. *D. R. P.* 343 391).

In neuerer Zeit zieht man vor, den Wassergasprozeß nach der Gleichung 1, also bei hoher Temperatur, auszuführen, wobei man ein Gasgemisch von etwa folgender Zusammensetzung erhält: 50 *Vol.-%* Wasserstoff, 40 *Vol.-%* Kohlenoxyd, 5—7 *Vol.-%* Kohlendioxyd, 3—5 *Vol.-%* Stickstoff. Es ergibt sich somit die Aufgabe, die Begleiter des Wasserstoffs von diesem zu trennen, worüber bei Ammoniak (Bd. **I**, 380) eingehend berichtet ist. Ferner sei auf die Untersuchungen der GES. F. KOHLENTECHNIK, Dortmund-Eving, verwiesen, Kohlenoxyd unter Druck mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung sowie mit heißer Natronlauge von 20° *Bé*, die weitaus wirksamer als Kupferlösung ist, auszuwaschen (GLUUD und SCHNEIDER, *Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving)* II, 30, 51 [1926]). Weitere Verfahren zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen sind in den *D. R. P.* 254 043, 348 273, 357 135, 370 149, 422 621, 425 418 und 483 708 angegeben, worauf nur verwiesen werden kann.

Auf anderem Wege haben FRANK und CARO die Herstellung von reinem Wasserstoff aus Wassergas erreicht. Gelegentlich ihrer Versuche, aus Calciumcarbid Graphit herzustellen, beobachteten die beiden Forscher, daß beim Überleiten von Wassergas über erhitztes Calciumcarbid reiner Wasserstoff entweicht, während die anderen Bestandteile des Wassergases, Kohlenoxyd, Stickstoff und Kohlendioxyd, von dem Carbid gebunden werden. Zur Entlastung des Carbids empfiehlt es sich jedoch, das Gas vorher in bekannter Weise von dem Kohlendioxyd und dem größten Teil des Kohlenoxyds zu befreien und erst das so vorbehandelte Gas über Carbid zu leiten (*D. R. P.* 174 324). Auf diese Weise wurde zwar ein Wasserstoff von großer Reinheit (99—99,5%) erhalten; jedoch war die Vorreinigung des Wassergases ziemlich umständlich, weshalb man auf Vorschlag von A. R. FRANK versuchte, die Vorreinigung des Wassergases auf physikalischem Wege mit Hilfe der Tiefkühlung auszuführen (*D. R. P.* 177 703). Dieser Gedanke erwies sich als sehr glücklich; denn es gelang so, den Wasserstoff von den übrigen Bestandteilen des Wassergases vollkommen zu trennen, so daß die ursprünglich vorgesehene weitere Behandlung des Gases mit Calciumcarbid ganz entbehrlich wurde. Vgl. hierzu Abschnitt 5.

Eine weitere Möglichkeit, das Kohlenoxyd aus dem Wassergas zu entfernen, bietet die bereits im Jahre 1880 von MERZ und WEITH gemachte Beobachtung, daß beim Überleiten von feuchtem Kohlenoxyd über Natronkalk bei einer Temperatur von etwa 300° zunächst Formiat entsteht, das durch Einwirkung von überschüssigem Ätzkalk alsbald in Carbonat und Wasserstoff zerfällt. Hierbei gehen folgende Reaktionen vor sich: 1. $NaOH + CO = HCO_2Na$; 2. $HCO_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + H_2$. Äußerlich betrachtet, wird also hierbei 1 *Vol.* Kohlenoxyd durch 1 *Vol.* Wasserstoff ersetzt. STRACHE (*Ztschr. kompr. flüss. Gase* **1910**, 51) hat gefunden, daß die Absorption des Kohlenoxyds bei Verwendung von Kalikalk an Stelle von Natronkalk wesentlich rascher und bereits bei einer Temperatur von 180° vor sich geht. Die Zersetzung des Kaliumformiats bei Gegenwart von überschüssigem Ätzkali findet bei etwa 300° statt und liefert einen außerordentlich reinen Wasserstoff. Dieses Verfahren wurde von STRACHE vor etwa 20 Jahren in einer militärischen Anlage zu Fischamend (Niederösterreich) in größerem Maßstabe ausgeführt (vgl. auch *D. R. P.* 253 705).

Auch *Griesheim* hat auf Grund der von MERZ und WEITH beobachteten Reaktion ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wassergas ausgearbeitet (*E. P.* 2523 [1909]).

Darnach wird Wassergas zusammen mit einem Überschuß von Wasserdampf über Kalk geleitet, der in einer Retorte auf 400—500° erhitzt wird. Wenn man von möglichst stickstofffreiem Wassergas ausgeht, erhält man so theoretisch aus 1 m^3 Wassergas auf sehr einfache Weise 1 m^3 Wasserstoff von 97—98% Reinheit. Ein Zusatz von 5% Eisenpulver zum Kalk hat sich dabei als reaktionsfördernd erwiesen (vgl. ENGELS, *Journ. f. Gasbel.* 62, 477, 493 [1919]). Ursprünglich wurde mit gepulvertem gelöschtem Kalk gearbeitet, der in einer stehenden, mit Rührwerk versehenen Retorte auf 500° erhitzt wurde. Im Laufe der Versuche ergab sich jedoch, daß an Stelle des stäubenden und nur schwer regenerierbaren Kalkpulvers auch Kalk in Stücken verwendet werden kann und daß diese Stücke beim Überleiten von Wassergas nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern schnell in kohlensaures Calcium umgewandelt werden (*D. R. P.* 263 649). Aus diesem wird durch Brennen in besonderen Brennöfen oder auch in den Vertikalretorten selbst Ätzkalk wiedergewonnen, der von neuem mit Wassergas in Reaktion gebracht wird.

Die Reaktion verläuft exotherm, so daß die Wärmezufuhr von außen unterbrochen werden kann, sobald die Umsetzung einmal begonnen hat. Die überschüssige Wärme kann zur Erzeugung des für die Umsetzung notwendigen Dampfes benutzt werden. Zur Gewinnung von 1 m^3 Wasserstoff sind etwa 2,5 m^3 Wassergas sowie 2,5—3 *kg* gebrannter Kalk erforderlich. Infolge des niedrigen Preises dieser Rohstoffe wurden die Gestehungskosten für 1 m^3 Wasserstoff auf 6—10 Pf. je nach der Größe der Anlage berechnet (vgl. LEPSIUS, *Verh. Ver. Bef. Gew.* 1912). Nach *D. R. P.* 284 816 soll auch bei diesem Verfahren mit Vorteil ein Druck von 10—100 *Atm.* Verwendung finden; hierbei soll die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht werden, so daß man mit dem nämlichen Ofen in derselben Zeit wesentlich mehr Wasserstoff erzeugen kann als beim Arbeiten bei gewöhnlichem Druck. Ferner hat *Griesheim* vorgeschlagen, durch einen mit einem Gemisch von Kalk und Kohle gefüllten Turm unter Druck abwechselnd Luft und Wasserdampf hindurchzuleiten, wobei also die Gewinnung von Wassergas und von Wasserstoff in demselben Apparat stattfindet. Diese Kombination der beiden Prozesse hat übrigens (allerdings unter gewöhnlichem Druck) schon TESSIÉ DU MOTAY im Jahre 1868 angegeben, und nach seinem Verfahren wurde gemäß einem Bericht von VOGEL (*B.* 3, 904 [1870]) s. Z. von der OXYHYDROGEN-GASCOMPAGNIE in New York längere Zeit gearbeitet. Das vorerwähnte Verfahren von *Griesheim* scheint indessen nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen zu sein; denn von seiner Anwendung im großen hat man nichts gehört. Dasselbe gilt von den neueren ähnlichen Verfahren von DE GRAER (*D. R. P.* 428 580) und BELLAY (*F. P.* 664 038).

Mit mehr Erfolg hat man indessen versucht, das Kohlenoxyd aus dem Wassergas durch **katalytische Oxydation** zu Kohlendioxyd zu entfernen. Am zweckmäßigsten benutzt man hierzu Wasserdampf, weil in diesem Falle nach der Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ebenso wie bei dem oben beschriebenen Kalkverfahren das Kohlenoxyd durch das gleiche Volumen Wasserstoff ersetzt wird. Auch dieses Verfahren hat zahlreiche Vorläufer. So haben schon HEMBERT und HENRY im Jahre 1885 versucht, indem sie Wassergas zusammen mit überhitztem Wasserdampf durch eine glühende, mit feuerfestem Material gefüllte Retorte hindurchleiteten, eine vollständige Oxydation des Kohlenoxyds zu erreichen. Ähnliche Vorschläge wurden noch früher von GILLARD sowie von HEURTEBISE gemacht; doch darf man annehmen, daß bei allen diesen Verfahren nur eine teilweise Oxydation des Kohlenoxyds erzielt worden ist.

Eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe gelang erst unter Zuhilfenahme der Katalyse. MOND und LANGER (*D. R. P.* 51572) benutzten metallisches Nickel und Kobalt, die auf Bimsstein oder anderem porösen Material niedergeschlagen waren, und fanden, daß man mit Hilfe dieser Metalle schon bei einer Temperatur von 350—450° Kohlenoxyd aus Gasen entfernen kann. Der hierbei abgeschiedene Kohlenstoff ($2\,CO = CO_2 + C$) wird durch nachträgliches oder gleichzeitiges Durchleiten von Wasserdampf nach der Gleichung $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ gleichfalls für den Prozeß nutzbar gemacht. Nach dem *F. P.* 375 164 [1907] der CIE. DU GAZ DE LYON sollen Kiesabbrände Verwendung finden, die jedoch nicht lediglich katalytisch wirken, sondern auch selbst von dem Kohlenoxyd reduziert werden nach der Gleichung: $Fe_2O_3 + 4\,CO + H_2O = 4\,CO_2 + H_2 + 2\,Fe$.

Die *BASF* verwendet **aktiviertes Eisenoxyd**; das Verfahren ist eingehend im Bd. **I**, 377 ff. beschrieben, wobei, da dem Wassergas Generatorgas zugesetzt wird, direkt eine für die NH_3-Synthese geeignete H_2-N_2-Mischung erhalten wird. Über andere Kontaktmassen vgl. auch die Untersuchungen von EVANS und NEWTON (*Ind. engin. Chem.* **18**, 513 [1926]) sowie der GES. F. KOHLENTECHNIK (vgl. S. 412).

Benutzt man ein möglichst stickstoffarmes Wassergas, so erhält man, nachdem das gebildete CO_2 durch Waschen mit Wasser unter Druck, Spuren von CO durch Waschen mit Kupferoxydulsalzlösung entfernt sind, schließlich etwa 98%igen Wasserstoff, der nur noch etwa 2% N enthält. Da bei diesem Verfahren nur Koks und

Dampf benötigt werden, sind die Gestehungskosten verhältnismäßig gering, zumal der Dampfverbrauch bei sorgfältiger Wärmeökonomie nicht erheblich ist und die Kontaktmasse billig herzustellen und lange haltbar ist. Zur Gewinnung von 1 m^3 Wasserstoff ist theoretisch nur 1 m^3 Wassergas erforderlich; in der Praxis braucht man etwa 1,1 m^3 Wassergas, also erheblich weniger als bei allen anderen vom Wassergas ausgehenden Verfahren.

5. Physikalische Zerlegung wasserstoffhaltiger Gasgemische.

Ebenso wie die Luft lassen sich auch andere Gasgemische durch Tiefkühlung in ihre Bestandteile zerlegen. Die Abscheidung von reinem Wasserstoff aus Gasgemischen auf diesem Wege erscheint auf den ersten Blick besonders leicht, weil der *Kp* des Wasserstoffs erheblich tiefer liegt als der der meisten ihn begleitenden Gase; immerhin sind hierbei nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten zu überwinden, um in wirtschaftlicher Weise reine Gase zu gewinnen.

Bereits im Jahre 1909 wandte man sich auf Veranlassung von FRANK (vgl. S. 402) der Zerlegung von Wassergas durch Tiefkühlung zu. Diese Versuche wurden in der Versuchsanstalt der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN in Höllriegelskreuth bei München ausgeführt, und es entstand so das Verfahren von LINDE-FRANK-CARO (*D. R. P.* 261 735), das in den folgenden Jahren eine recht weite Verbreitung im In- und Auslande erlangt hat.

Die Anlage besteht aus 2 auch räumlich getrennten Teilen, der Wassergas- und der Wasserstoffanlage. In einem Generator wird in bekannter Weise durch Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks Wassergas hergestellt, das in einem Skrubber gewaschen, getrocknet und hierauf in einem Gasbehälter aufgespeichert wird. Aus diesem Behälter wird das Gas durch einen Kompressor angesaugt, verdichtet und dann zunächst von dem Kohlendioxyd durch Waschen mit Wasser unter Druck befreit. Hierauf gelangt das Gas in einen Vorkühler und von da in einen Gegenstromapparat von der bekannten Bauart nach LINDE, in dem es durch Verdampfung von flüssigem Stickstoff, der unter Vakuum steht, auf etwa -200^0 abgekühlt wird. Kohlenoxyd (*Kp* -192^0) und Stickstoff (*Kp* -196^0) werden bei der tiefen Temperatur, die in dem Apparat herrscht, verflüssigt, während der Wasserstoff (*Kp* -253^0) im gasförmigen Zustande bleibt. Man erhält so 2 Fraktionen, einen wasserstoffreichen Teil mit 97–97,5% Wasserstoff und ungefähr 0,094 *spez. Gew.* sowie einen kohlenoxydreichen Teil mit 80–90% Kohlenoxyd. Dieser Teil wird nach der Entspannung in einem Behälter gesammelt und in einem Gasmotor verbrannt. Das Kohlenoxyd liefert dabei die gesamte für die Wassergasanlage, den Betrieb der Kompressoren u. s. w. erforderliche Energiemenge. Zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff nach diesem Verfahren benötigt man 2,2–2,5 m^3 Wassergas, entsprechend 1,3–1,5 *kg* Koks.

Der Wasserstoff verläßt den Trennungsapparat mit nahezu dem gleichen Druck, unter welchem das Wassergas zugeführt wird, wodurch bei der Abfüllung in Stahlflaschen an Kompressionsarbeit gespart wird. Er ist für die meisten Verwendungszwecke genügend rein. Erforderlichenfalls kann eine chemische Nachreinigung zur Entfernung des Kohlenoxyds durchgeführt werden; hierfür ist von FRANK und CARO die Reaktion des Kohlenoxyds mit erhitztem Natronkalk bei 180° unter Druck vorgeschlagen worden. Diese Art der Nachreinigung hat zwar im vorliegenden Falle keine praktische Anwendung gefunden, wohl aber bei anderen Verfahren (vgl. S. 411, 414).

Nach diesem Verfahren sind zahlreiche Anlagen gebaut worden, jedoch ist keine z. Z. mehr im Betrieb. Wegen der großen Reinheit des Gases und namentlich wegen der Abwesenheit von Kontaktgiften fand das Verfahren vornehmlich bei der Fetthärtung Anwendung, und es sind für diesen Zweck mehrere Anlagen, davon eine mit einer Jahresleistung von 3 Million. m^3 Wasserstoff, erbaut worden. Auch die *BASF* benutzte dieses Verfahren in ihrer Ammoniakfabrik in Oppau (Bd. I, 377), ehe sie ihr eigenes Wasserstoffverfahren (vgl. o.) ausgebildet hatte. Weitere Modifikationen des Verfahrens von LINDE-FRANK-CARO enthalten die *D. R. P.* 253 706, 272 086 und 285 703.

Auch aus Koksofengas läßt sich mit Hilfe der Tiefkühlung reiner Wasserstoff gewinnen, und dieses Verfahren hat in den letzten Jahren eine recht weite Verbreitung gefunden, da die Kokereien auf eine nutzbringende Verwertung ihres stark gewachsenen Anfalls von Überschußgas angewiesen sind (vgl. Kokerei, Bd. VI, 671). Neben der Gasfernversorgung von Städten und ganzen Provinzen hielt man die Gewinnung von synthetischem Ammoniak aus Koksofengas für ein geeignetes Mittel hierzu; doch arbeiten alle diese neu geschaffenen Anlagen seit 1930 infolge der Übererzeugung an Stickstoffdüngemitteln nur mit einem Bruchteil ihrer Kapazität.

Bereits Anfang 1914 sind von der GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN A.-G. auf Anregung von RODDE (*Gas- u. Wasserfach* **70**, 838 [1927]) Versuche zur Gewinnung von reinem Wasserstoff aus städtischem Leuchtgas mit günstigem Ergebnis

durchgeführt und auf Grund derselben größere Anlagen projektiert worden. Ende desselben Jahres haben J. BRONN und die ROMBACHER HÜTTENWERKE, deren Rechtsnachfolgerin die CONCORDIA-BERGBAU-A.-G. ist, ein Verfahren (*D. R. P.* 301 984) angegeben, das die Zerlegung des vorgereinigten Koksofengases durch Verdichtung und Tiefkühlung in 2 Fraktionen schützt, von denen die die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenoxyd enthaltende Fraktion als hochwertiges Heizgas dienen, während die andere aus Wasserstoff bzw. einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff bestehende Fraktion für chemische Zwecke Verwendung finden sollte. Die weitere technische Ausarbeitung des Verfahrens zur Zerlegung von Koksofengas ist durch GESELLSCHAFT FÜR LINDES EISMASCHINEN A.-G. erfolgt; das Verfahren wird mit Rücksicht auf die Zusammenarbeit mit den Inhabern des *D. R. P.* 301 984 in der Regel als LINDE-BRONN-CONCORDIA-Verfahren bezeichnet (vgl. hierzu *D. R. P.* 470 429, 488 416, 499 819, 520 793, 524 352). Die erste Anlage für eine stündliche Leistung von 300 m^3 Koksofengas wurde alsbald nach Kriegsende im Anschluß an die Kokerei der ZECHE CONCORDIA in Oberhausen (Rheinland) errichtet und im Jahre 1921 in Betrieb genommen. Durch dieses Verfahren wurden die Kokereien in die Lage versetzt, die Gewinnung von synthetischem Ammoniak im Wettbewerb mit der chemischen Großindustrie aufzunehmen. Als erstes Unternehmen hat die UNION CHIMIQUE BELGE S. A. das LINDEsche Zerlegungsverfahren für ihre Synthese-Anlage in Zandvoorde bei Ostende im Jahre 1925/26 in Benutzung genommen. Es folgten bald deutsche und französische Kohlenzechen. Heute sind Wasserstoffanlagen nach diesem Verfahren außer im Ruhrgebiete (5 Werke, davon z. Z. 2 außer Betrieb) und in Belgien auch in Holland, Frankreich, Rußland sowie in noch einigen anderen Staaten in großen Einheiten vorhanden.

Die Zerlegung des Gases erfolgt unter einem Druck von 10—12 *Atm.* Das verdichtete Koksofengas muß zunächst möglichst vollständig von solchen Beimengungen befreit werden, die bei den für die Gaszerlegung erforderlichen tiefen Temperaturen (bis —200°) fest werden und somit zu einer Verstopfung der engen Rohre in den Gegenströmern führen können. Anfangs hielt man diese Gefahr der Rohrverstopfung für sehr groß, weshalb sowohl die GES. F. LINDES EISMASCHINEN als auch die SOCIÉTÉ L'AIR LIQUIDE, Paris, die ein analoges Verfahren (vgl. u.) ausgearbeitet hat, nur zögernd an die Aufgabe der Koksofengaszerlegung herantraten (vgl. BRONN, Jahrb. Brennkrafttechn. Ges. **9**, 45 [1928]; R. LINDE, *Ztschr. Kälte* **34**, 209 [1927]; *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **76**, 572 [1932]); diese Schwierigkeit erwies sich in der Praxis jedoch als nicht so groß, wie befürchtet. Vor der Zerlegung müssen CO_2 und Acetylen entfernt werden, was in der Regel durch Absorption mit Wasser unter Druck mit nachfolgender $NaOH$-Wäsche geschieht. Dabei wird auch das im Gas noch vorhandene Benzol herausgelöst, soweit es nicht vorher schon durch die übliche Ölwäsche oder besser durch Kühlung gewonnen worden ist. Schließlich muß das Gas vom Wasserdampf befreit werden.

Die Zerlegung des Koksofengases und die Herstellung eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches für die Ammoniaksynthese geschieht in folgender Weise: Das auf etwa 12 *at* komprimierte Koksofengas wird nach Entfernung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zunächst mittels verdampfenden Ammoniaks bis auf etwa — 45° gekühlt und hierdurch vom Wasserdampf befreit. In dem eigentlichen Zerlegungsapparat wird es sodann in mehreren Stufen weiter abgekühlt. Bei der Kühlung auf — 90 bis — 100° scheiden sich Propylen und höhere Kohlenwasserstoffe aus, in der folgenden Stufe wird die Hauptmenge des Äthylens kondensiert; sodann folgt die Ausscheidung der Hauptmengen des Methans in flüssiger Form, wobei gleichzeitig auch ein Teil des Kohlenoxyds und Stickstoffs aus dem Gas ausgeschieden wird. Bei allen diesen Operationen wird die für die Abkühlung der Gase und ihre Kondensation erforderliche Kälte durch Gegenstromwärmeaustausch mit den kalten Zerlegungsprodukten auf das Frischgas übertragen. Die letzte Abkühlung erfolgt in einem Bad mit flüssigem Stickstoff, der unter Atmosphärendruck

siedet. Soll mehr oder weniger reiner Wasserstoff, z. B. für die Zwecke der Kohlenhydrierung, gewonnen werden, so wird noch eine weitere Kühlung mit unter Vakuum siedendem Stickstoff angeschlossen, durch welche die übrigen Bestandteile des Wasserstoffes ausgeschieden werden und ein Gas von 95—98,5% H_2-Gehalt gewonnen wird. Bei der überwiegenden Mehrzahl der ausgeführten Anlagen soll der Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak weiter verwendet werden. Hierfür wird in der Zerlegungsanlage unmittelbar ein Gemisch von 75% Wasserstoff und 25% Stickstoff in der Weise hergestellt, daß das durch Abkühlung bis auf die Temperatur des siedenden Stickstoffes gewonnene Rohgas, das einen Gehalt von meist 85—90% H_2 neben N_2, CO und einen Rest von CH_4 aufweist, unter dem Zerlegungsdruck von 12 *atü* einer intensiven Waschung mit flüssigem Stickstoff unterworfen wird. Diese Waschung hat zur Folge, daß sämtliche Verunreinigungen des Gases bis auf Stickstoff weitgehend entfernt werden; sie stellt einen besonders wirksamen Reinigungsprozeß dar. Der gewonnene Wasserstoff enthält außer Stickstoff lediglich noch geringe Mengen von Kohlenoxyd — je nach der Menge der angewandten Waschflüssigkeit und der Intensität der Waschung 0,001—0,05 *Vol.-%* — und Sauerstoff in der Größenordnung von 0,01%. Dagegen sind alle übrigen Verunreinigungen restlos beseitigt, und das Gas ist wegen des völligen Fehlens von Katalysatorgiften für die katalytische NH_3-Gewinnung besonders geeignet. Der an 25% fehlende Stickstoff wird in der Regel erst nach Verlassen der Waschsäule dem Gas zugemischt. Das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch wird ohne Abdrosselung durch die Gegenstromwärmeaustauscher wieder aus dem Apparat herausgeführt, während die übrigen Zerlegungsprodukte auf nahezu Atmosphärendruck abgedrosselt werden, und sowohl ihre Verdampfung wie die Wiedererwärmung auf die Temperatur, mit welcher das Koksofengas in den Zerlegungsapparat eintritt, erfolgt in Wärmeaustausch mit Frischgas. Der Wärmeaustausch wird mit einem sehr hohen Wirkungsgrad durchgeführt, so daß nur eine relativ geringe Zuschußkälte erforderlich ist, wenn nach der ersten Abkühlung der Apparat den Beharrungszustand erreicht hat, zumal auch die Kälteverluste durch Austausch mit der wärmeren Umgebung durch eine wirksame Isolierung aller kalten Teile mit einem schlechten Wärmeleiter auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Eine Stickstoffverflüssigungseinrichtung sorgt für die Deckung der Kälteverluste. Der benötigte Stickstoff wird

Tabelle 1. Beispiel einer Gasbilanz einer Koksofengas-Zerlegungs-Anlage. (Menge 7000 m^3/h Koksofengas).

Menge m^3/h			Zusammensetzung								Unterer Heizwert $Kcal/m^3$ 0°, 760 *mm*
			CO_2	$CmHn$	O_2	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	N_2	
7000	Ausgangsgas	%	1,7	2,1	0,9	5,4	56,1	24,6	0,8	8,4	4 216
		m^3	119	147	63	378	3927	1719	59	588	
138	Im Wasser bleibt gelöst	m^3	97,7	13		1	10	15,5	0,5		[1]
250	Nach Entspannung des Wassers gewonnen (Entgasergas)	%	8,5	6,4	1,0	4,8	41,2	32,0	1,0	5,2	5 140
		m^3	21,3	16	2,5	12	10,3	80,5	2,5	13	
6611	Gas nach Wasserwäsche	%	—	1,8	0,9	5,5	57,7	24,5	0,9	8,7	4 216
		m^3	—	118	60,5	365	3814	1620	56	575	
330	C_2H_4-Fraktion	%	—	34,5	0,2	0,7	0,6	47,0	16,0	1,0	11 987
		m^3	—	114	0,7	2,3	2	155	53	3,3	
1959	CH_4-Fraktion	%	—	0,2	2,1	9,3	4,1	73,9	0,1	10,2	6 821
		m^3	—	4	4,1	182	80	1449	3	200	
882,5	CO-Fraktion	%	—	—	2,1	20,5	3,8	1,8	—	71,8	877
		m^3	—	—	18,8	180,7	33	16	—	634	
4932	$H_2 + N_2$-Fraktion	%	—	—	—	—	75,0	—	—	25,0	1 961
		m^3	—	—	—	—	3699	—	—	1233	
	N_2 von außen zugesetzt	m^3	—	—	—	—	—	—	—	1495	

[1] Heizwertverlust $0{,}39 \cdot 10^6$ *Kcal.*

in einer getrennten Luftzerlegungsanlage in bekannter Weise gewonnen (vgl. die Beiträge Stickstoff, Bd. IX, 713, Sauerstoff, Bd. IX, 81 und Luft, flüssige, Bd. VIII, 386). Er wird sodann auf einen Druck von 100—200 *at* komprimiert, unter Zuhilfenahme einer Ammoniak-Kältemaschine auf — 45° vorgekühlt und in den Zerlegungsapparat eingeführt. Durch Gegenstromaustausch mit entspanntem Stickstoff sowie mit einem Teil der Zerlegungsprodukte des Koksofengases wird ein Teil des komprimierten Stickstoffes auf Atmosphärendruck abgedrosselt und als Kühlflüssigkeit in das vorher erwähnte Stickstoffverdampfungsgefäß eingeführt. Der andere Teil des Stickstoffes wird auf 12 *at* abgedrosselt und in die Waschsäule gegeben, um darin den Wasserstoff von Verunreinigungen zu befreien.

Die Zusammensetzung der bei der Koksofengaszerlegung anfallenden Hauptfraktionen sowie die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Bestandteile des Koksofengases auf diese Fraktionen ist in der Tabelle auf Seite 406 zusammengestellt; in der letzten Spalte sind die Heizwerte angegeben. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der in den Zerlegungsapparat eintretenden bzw. aus ihm austretenden Gase nach Menge und Heizwert; die Heizwerte gelten für 0° und 760 *mm Hg*.

Tabelle 2. Bilanz für den Zerlegungsapparat.

		Mengenbilanz.	Heizwertbilanz.
Eingang:	Koksofengas	6611 m^3	27,82 · 10⁶ *Kcal.*
	N_2	1495 „	
		8106 m^3	
Ausgang:	C_2H_4-Fraktion . .	330 m^3	3,95 · 10^6 *Kcal.*
	CH_4- „ . .	1959 „	13,37 10^6 „
	CO- „ . .	882,5 „	0,78 10^6 „
	H_2-N_2- „ . .	4932 „	9,66 10^6 „
		8103,5 m^3	27,76 · 10^6 *Kcal.*

Im Restgas stehen 18,10 · 10^6 *Kcal.* = 65,0% des Heizwertes des verarbeiteten Koksofengases zur Verfügung.

In der Mehrzahl der Anlagen werden die nach Abtrennung des Wasserstoffes verbleibenden Fraktionen unter Einschluß der bei der Entgasung des Wassers frei werdenden Gase zu einer gemeinsamen „Restgasfraktion" vereinigt. Diese enthält bei dem als Beispiel behandelten Koksofengas 65% des Heizwertes des Ausgangsgases. Das Gas wird für die Unterfeuerung der Koksöfen sowie für andere Zwecke, so neuerdings zum Betrieb von Kraftomnibussen in Oberhausen, verwendet. Über eine chemische Verwertung der verschiedenen Fraktionen mit ihren zum Teil hochwertigen Kohlenwasserstoffen ist häufiger diskutiert worden, sie wird aber bisher nur in vereinzelten Fällen (Herstellung von Alkohol aus Äthylen, Bd. I, 718) durchgeführt. Die H_2-Ausbeute beträgt in dem angeführten Beispiel 94,3%.

Die Zerlegungsapparate werden je nach der Vorreinigung des Gases, auf welche besonderes Gewicht zu legen ist (insbesondere auf Fernhaltung von Stickoxyden; s. u.), 2—8 Wochen hintereinander ohne Unterbrechung in Betrieb gehalten und sodann nach Anwärmung auf Raumtemperatur von ausgeschiedenen Verunreinigungen befreit. Für kontinuierlichen Betrieb sind mindestens 2 Zerlegungseinheiten erforderlich. Eine größere Anzahl von Anlagen besitzt 3—5 Einheiten für eine Stundenleistung von je 3000—6000 m^3 H_2+N_2-Gemisch.

Eine sehr beachtliche Schwierigkeit bildete anfangs der Gehalt des Koksofengases an Stickoxyden; diese stammen offenbar aus den durch die Ofenwände eingesaugten Verbrennungsgasen, zum Teil vielleicht auch aus dem in der Kammer selbst gebildeten Ammoniak, das durch CO_2 zu NO oxydiert werden kann (vgl. SCHUFTAN, Von den Kohlen und Mineralölen, I, 205 [1928]; II, 31 [1929]; *Ztschr. angew. Chem.* 42, 757 [1929]; *Brennstoff-Chem.* 13, 104 [1932]), sowie auch aus der meist NO-haltigen Schwefelsäure des Ammoniaksättigers, durch den das Koksofengas vor dem Eintritt in die Zerlegungsanlage hindurchströmt. Obwohl der NO-Gehalt des Gases in der Regel außerordentlich gering ist, reichern sich die Stickoxyde, zum Teil als NO_2, im Trennapparat an und geben hier durch Einwirkung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Bildung labiler, explosiver Nitroverbindungen Veranlassung. Die Stickoxyde sind also nicht weniger gefährlich als das im Koksofengas enthaltene Acetylen, das indessen den Vorzug hat, bei der Druckwasserwäsche leicht entfernt

zu werden. Zur Zerstörung der Stickoxyde kann man das Gas durch heiße Ammonsulfatlösung hindurchleiten oder bei Temperaturen oberhalb 100° über reduziertes Eisen oder Kupfer streichen lassen (*D. R. P.* 484 055), wobei das *NO* durch den Wasserstoff zu NH_3 reduziert wird. Wendet man hierbei

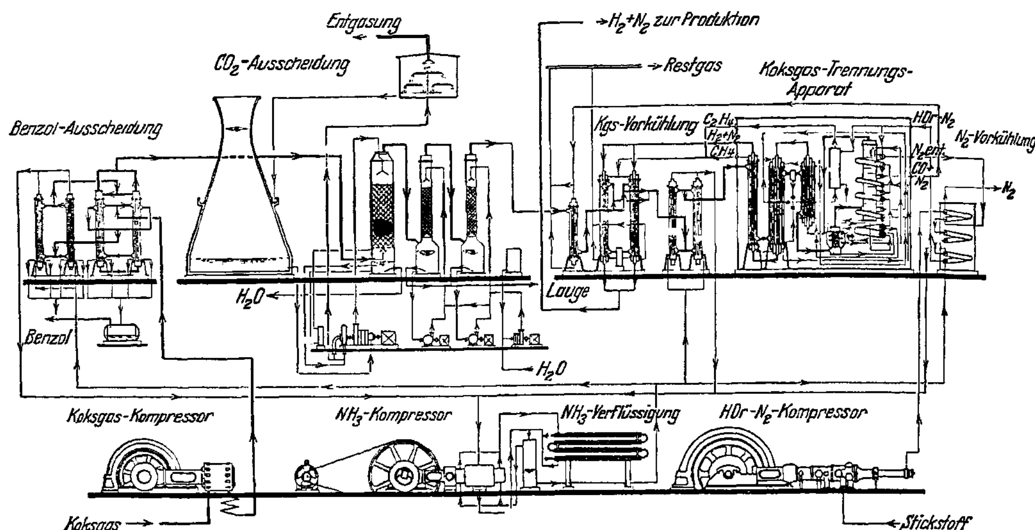


Abb. 122. Schema der Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas (GES. F. LINDES EISMASCHINEN, Höllriegelskreuth bei München).

Temperaturen bis etwa 200° an, so wird zugleich auch das Acetylen in Äthylen verwandelt. Da die genannten Katalysatoren nicht schwefelfest sind, empfehlen TROPSCH und KASSLER (*Brennstoff-Chem.* **12**, 345 [1931]) an ihrer Stelle die Verwendung von Molybdänsulfid oder Wolframsulfid (ersteres wirkt besser!); auf diese Weise lassen sich die Stickoxyde bei 180 bis 230°, zumal unter Druck, glatt in Ammoniak umwandeln; zugleich entsteht nur ganz wenig freier N_2. Ferner sollen die Stickoxyde aus dem Koksofengas durch aktive Kohle entfernt werden können (*D. R. P.* 513 815), während die GES. F. LINDES EISMASCHINEN ihre Auswaschung mit saurer Chromatlösung (*D. R. P.* 520 793) oder mit alkalischer Natriumsulfitlösung (*D. R. P.* 521 031) vorschlägt. Für die gasanalytische Bestimmung der sehr geringen Stickoxydmengen hat SCHUFTAN (*Brennstoff-Chem.* **13**, 104 [1932]) eine colorimetrische Methode angegeben. Vgl. auch PIETERS (ebenda **12**, 285 [1931]).

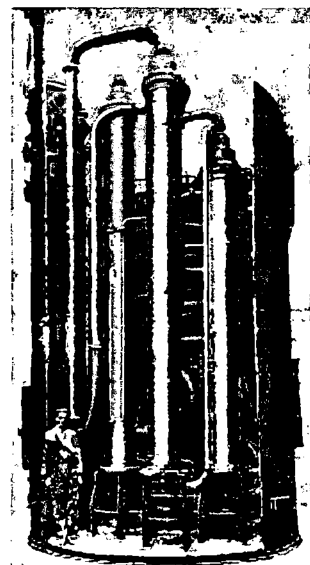


Abb. 123. Trennungsapparat für Koksofengas (geöffnet) (GES. F. LINDES EISMASCHINEN, Höllriegelskreuth bei München).

Der Gang des Verfahrens (Abb. 122) ist folgender: Das von mechanischen Verunreinigungen, Teer und möglichst von Schwefelwasserstoff und Naphthalin befreite Koksofengas wird in einem 2- oder 3stufigen Kompressor auf etwa 12 *atü* verdichtet. Dieser Druck, der für den Vorreinigungs- und Zerlegungsprozeß benötigt wird, ermöglicht gleichzeitig eine sehr wirtschaftliche und einfache Gewinnung des im Gase enthaltenen Benzols, wobei es sogar noch lohnend ist, das Benzol zu gewinnen, das nach den üblichen Waschölverfahren aus dem Gase nicht entfernt werden kann. Es handelt sich dabei um Benzolgehalte zwischen 2 und 4 g/m^3. Für die Benzolgewinnung wird das Gas in einem Gegenstromkühler durch kaltes Koksofengas, sodann in einem mit flüssigem, verdampfendem Ammoniak beschickten Kühler vorgekühlt; dabei werden die noch vorhandenen Benzol-Kohlenwasserstoffe bis auf wenige Zehntel g/m^3 abgeschieden. Nunmehr wird das auf Raumtemperatur wieder angewärmte Gas durch Waschung mit Wasser von Kohlensäure und Acetylen befreit; die Feinreinigung von Kohlensäure findet in den beiden folgenden Natronlauge-Wäschern statt. Das mit Kohlensäure beladene Wasser wird in einer Turbine entspannt, die mit der den Waschturm speisenden Pumpe direkt gekuppelt ist. Das bei der Entspannung des Wassers frei werdende „Entgasergas" (s. Gasbilanz, S. 406) wird dem Restgas zugeführt. Nach intensiver Belüftung in einem Entgasungsturm, in welchem die von dem Wasser aufgenommenen Gasbestandteile restlos entfernt werden, wird das Wasser wieder zur Waschung verwendet. Nach dieser wirksamen Vorreinigung gelangt das Gas in die Vorkühler, die teils mit den kalten Zerlegungsprodukten, teils mit flüssigem, verdampfendem Ammoniak gekühlt werden; hierbei findet eine weitgehende Trocknung des Gases statt. Das Gas tritt nunmehr in den eigentlichen Zerlegungsapparat (Abb. 123) ein, in dem durch partielle Konden-

sation die Zerlegung des Gases gemäß der oben beschriebenen Weise in die verschiedenen Fraktionen (s. Gasbilanz S. 406) erfolgt. Das für die Ammoniaksynthese unmittelbar verwendbare Gemisch von H_2 und N_2 wird mit einem Druck von etwa 11 *atü* von Kompressoren angesaugt, die es auf den für die Synthese erforderlichen Druck (150–900 *at.*) weiter verdichten.

Die Luftzerlegungsanlage zur Gewinnung von Stickstoff ist in der Abbildung nicht enthalten. Der Stickstoffkompressor verdichtet außer der Stickstoffmenge, die für die Waschung der Wasserstofffraktion sowie für den Zusatz zur Ergänzung des Gemisches auf 25% N_2-Gehalt benötigt wird, eine weitere Menge, welche zwecks Kälteerzeugung auf Atmosphärendruck entspannt wird und sodann im Kreislauf zu dem Kompressor wieder zurückkehrt.

Die Betriebskosten für 1 m^3 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch von 75% H_2 + 25% N_2 einschließlich der Verdichtung auf 11 *atü* sowie der Stickstofferzeugung sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Betriebskosten für 1 m^3 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch von 75% H_2+25% N_2 von 11 *atü* nach dem LINDE-Verfahren.

Gaskosten	0,57 Pf.
Kraftverbrauch	0,89 „
Löhne	0,16 „
Chemikalien und Wasser	0,22 „
Reparaturen u. s. w.	0,03 „
	1,87 Pf.

Dabei ist angenommen, daß der Gaspreis 1,2 Pf./m^3 Koksofengas von 4200 *Kcal* unterem Heizwert beträgt und die wieder zur Verfügung stehende Restgasmenge ihrem Kalorienwert nach gutgeschrieben wird. Nicht berücksichtigt ist dabei, daß im Laufe des Verfahrens auch das im Gase noch enthaltene Benzol gewonnen wird, dessen Wert die Betriebskosten um 0,1–0,7 Pf. verringern kann. Der Preis für 1 *kWh* ist zu 2 Pf. eingesetzt, der Frischwasserpreis zu 8 Pf./m^3. Für Amortisation und Verzinsung der Gesamtanlage ist außer den in nebenstehender Tabelle angegebenen Betriebskosten ein Betrag von 0,41 Pf. zu rechnen, so daß sich die Gesamtkosten für 1 m^3 H_2-N_2-Gemisch von 11 *atü* auf 2,37 Pf. stellen. Um einen Vergleich mit den Kosten anderer Wasserstoffverfahren zu ermöglichen, ist hierfür noch der Betrag für die Kompression auf 11 *atü* in Höhe von 0,25 Pf. abzusetzen, so daß sich also die Kosten für 1 m^3 synthesefertiges Gemisch von Atmosphärendruck zu 2,12 Pf. ergeben. BORCHARDT (*Gas- u. Wasserfach* 70, 556, 1183 [1927]; Gesamtbericht II, Weltkraftkonferenz, Berlin 1930, Bd. II, 134) hat hieraus die Erzeugungskosten für 1 m^3 reinen unverdichteten Wasserstoff berechnet, die sich auf etwa 3,4 Pf. und einschließlich Kapitaldienst auf rund 4 Pf. belaufen.

Ein analoges Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Koksofengas ist, wie bereits erwähnt, von G. CLAUDE ausgearbeitet worden und bei der Mehrzahl der nach dem CLAUDE-Verfahren arbeitenden Ammoniakfabriken in Anwendung, so auch bei der einzigen bisher in Deutschland bestehenden CLAUDE-Anlage der GEWERKSCHAFT VIKTOR in Rauxel i. W. Diese Anlagen werden von der L'AIR LIQUIDE, SOC. AN., Paris, gebaut (vgl. *D. R. P.* 368 464, 438 780, 453 407, 455 016, 479 331, 484 055, 485 257, 495 429, 502 906, 510 418). Im Prinzip ist das Verfahren dem von LINDE durchaus ähnlich, es unterscheidet sich jedoch insofern, als CLAUDE (ebenso wie bei seinem Luftverflüssigungsverfahren) die Abkühlung des Gases durch Leistung äußerer Arbeit in einer Expansionsmaschine bewirkt. Über den Werdegang seines Verfahrens hat CLAUDE (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 417 [1930]) ausführlich berichtet. Der Wasserstoff wird bei dem CLAUDE-Verfahren unter Atmosphärendruck gewonnen; ferner besteht eine wesentliche Abweichung gegenüber dem LINDE-Verfahren bezüglich der Reinheit des gewonnenen Wasserstoffes, da im allgemeinen CLAUDE von der Waschung des Gases mit flüssigem Stickstoff keinen Gebrauch macht. Das erzeugte Gas enthält etwa 92% H_2, der mit 1–2% CO verunreinigt ist. Das Kohlenoxyd wird vor der Ammoniaksynthese durch einen besonderen Katalysator zu Methan reduziert, in anderen Fällen kann auch ein größerer Teil des CO in Methanol übergeführt werden. Ein Schema einer CLAUDE-Anlage ist Bd. I, 404, dargestellt. Die Schmierung der Expansionsmaschine, die bei sehr tiefen Temperaturen (bis zu -210^0) arbeitet, wird von CLAUDE in der Weise ausgeführt, daß man dem zu expandierenden Wasserstoff eine geringe Menge Stickstoff zusetzt, von dem sich ein Teil bei der Expansion verflüssigt und so als Schmiermittel wirkt. Ein weiterer Unterschied gegenüber dem LINDE-Verfahren besteht in der Kohlensäurebefreiung des zu verarbeitenden Gases, die bei dem CLAUDE-Verfahren mit verdünntem Ammoniakwasser ausgeführt wird, das nach Abtreiben der Kohlensäure erneut für die Absorption benutzt wird. Eine ähnliche Kohlensäureabsorption wird neuerdings auch bei dem LINDE-Verfahren angewandt. Durch den Wegfall der Stickstoffwäsche und des besonderen Hochdruckkompressors für Stickstoff sind die CLAUDE-Anlagen zwar in ihrem Aufbau einfacher, ihr Energieverbrauch stellt sich jedoch annähernd ebenso hoch wie bei den LINDE-Anlagen.

Die größten CLAUDE-Einheiten erzeugen 4000—5000 m^3/h, die größten LINDE-Einheiten etwa 6000—7000 m^3/h H_2-N_2-Gemisch. Es sind CLAUDE-Anlagen in Betrieb, die bis zu 250000 m^3 Koksofengas pro Tag = 50 t NH_3 in 2 Einheiten von 3000 m^3/h H_2+N_2 verarbeiten. Die größten LINDE-Anlagen können in 4 Einheiten täglich 870000 m^3 Koksofengas verarbeiten.

Gleichsam als Zwischenstadium bei der Ausbildung dieses Verfahrens ist der im Jahre 1917 gemachte Vorschlag CLAUDES zu betrachten, das Koksofengas unter Druck mit Lösungsmitteln zu behandeln zu dem Zweck, einen möglichst kohlenoxydfreien Wasserstoff zu gewinnen. Unter zahlreichen für diesen Zweck geprüften organischen Lösungsmitteln erwies sich Äthyläther als am geeignetsten. Um die Verluste an Lösungsmittel möglichst niedrig zu halten, war es notwendig, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, u. zw. gelang es, bei -50^0 und etwa 100 *Atm.* aus Wassergas nahezu chemisch reinen Wasserstoff zu gewinnen, der weniger als 0,2% Kohlenoxyd enthielt. Weitere Einzelheiten s. bei CLAUDE (*Compt. rend. Acad. Sciences* **172**, 974 [1921]; *Ind. engin. Chem.* **14**, 1118 [1922]), bei DODGE (*Chem. metallurg. Engin.* **33**, 416 [1926]) sowie bei DELORME (Proceed. Second Internat. Confer. Bitum. Coal Pittsburg 1928, II, 223—230).

Da die Waschung mit verflüssigtem Stickstoff ein vorzügliches Mittel zur Reinigung von Wasserstoff ist, hat die GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN (*D. R. P.* 549339) sich dieses Verfahren allgemein zur Nachreinigung von Wasserstoff, der nach irgend einem Verfahren hergestellt ist, schützen lassen, nachdem vorher schon das *Consortium* (*D. R. P.* 414187) vorgeschlagen hatte, elektrolytisch erzeugtes Knallgas auf diese Weise in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen.

Literatur: BRONN, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **25**, 53, 78, 93 [1926]; *Chem.-Ztg.* **50**, 473 [1926]; Jahrb. Brennkrafttechn. Ges. **9**, 40 [1928]; *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 760 [1929]. — BRÜCKNER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **75**, 93 [1931]. — GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN, Technik der tiefen Temperaturen. München 1913. — PALLEMAERTS, *Ind. engin. Chem.* **21**, 24 [1929]. — SANDER, *Ztschr. angew. Chem.* **25**, 2401 [1912]. — THAU, *Gas- und Wasserfach* **73**, 717 [1930].

6. Thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen (Decarburation).

Die meisten Kohlenwasserstoffe zersetzen sich ziemlich leicht bei Erhitzung auf 1000^0 und höher in Wasserstoff und Kohlenstoff, u. zw. gilt dies in gleicher Weise für die sog. schweren Kohlenwasserstoffe wie auch für Methan und Acetylen. Diese Erscheinung ist schon recht lange bekannt, und bereits vor mehr als 60 Jahren empfahl der französische Apotheker E. VIAL in einer kleinen Schrift: „La fabrication industrielle de l'hydrogène comme gaz d'éclairage et de chauffage" (Paris 1868), gereinigtes Steinkohlengas über hocherhitzte Ziegelstücke, gebrannten Kalk oder Eisenspäne zu leiten, um so ein wasserstoffreiches Gas zu erhalten. Er bezeichnete diese Überhitzung des Steinkohlengases als die beste Methode der Wasserstoffgewinnung und wollte das so erhaltene Gas dazu verwenden, um ein kleines Platindrahtnetz auf einem Brenner zum Glühen zu erhitzen. Ähnliche Versuche wurden etwa zu der gleichen Zeit von TESSIÉ DU MOTAY und MARÉCHAL angestellt; sie leiteten Steinkohlengas über rotglühenden Kalk. Im Jahre 1883 hat JESERICH die Anwendung dieses Verfahrens auch bereits für die Zwecke der Luftschiffahrt in Vorschlag gebracht.

	Leuchtgas		
	vor dem Erhitzen *Vol.-%*	nach dem Erhitzen mit Eisen *Vol.-%*	nach dem Erhitzen mit Koks *Vol.-%*
Methan	31,9	5,8	1,6
Schwere Kohlenwasserstoffe	5,8	—	0,8
Wasserstoff	47,9	81,2	81,4
Kohlenoxyd	8,3	5,8	10,2
Kohlendioxyd	3,5	1,2	0,9
Sauerstoff	0,9	1,0	0,2
Stickstoff	1,7	5,0	4,9
	100,0	100,0	100,0
Spez. Gew.		0,1825	0,2014

Eingehendere Untersuchungen über die Zersetzung des Steinkohlengases wurden aber erst von BUNTE und MAYER (*Journ. f. Gasbel.* **37**, 84 [1894]) angestellt. Sie leiteten gereinigtes Steinkohlengas durch ein auf 1100—1200^0 erhitztes Porzellanrohr, das mit Eisenspänen oder zerkleinertem Koks gefüllt war, und erzielten so eine weitgehende Zersetzung des Gases, die sich äußerlich bereits durch eine Volumzunahme von 40% bemerkbar machte. Die Veränderungen, die das Gas infolge der hohen Erhitzung erfuhr, zeigt obenstehende Zahlentafel.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte in der Folge SIMMERSBACH (*Glückauf* **49**, 209 [1913]), der auch über die Zeitdauer des Erhitzens nähere Angaben macht. Er leitete Koksofengas über erhitzte Schamottestücke und fand je nach der angewandten Temperatur folgende Werte:

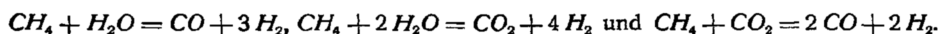
Bei der kurzen Einwirkung von nur 16″ entzieht sich also selbst bei Anwendung einer Temperatur von 1200° ein nicht geringer Teil des Methans der Zersetzung, und das Endgas enthält nur 75% Wasserstoff, während BUNTE und MAYER bis auf 81% Wasserstoff gelangten, indem sie das Gas wahrscheinlich längere Zeit der Einwirkung der hohen Temperatur aussetzten. Daß diese Ergebnisse auch im großen zu erzielen sind, beweisen die Versuche v. OECHELHAEUSERS, der im Jahre 1909 zusammen mit der DEUTSCHEN CONTINENTAL-GAS-GESELLSCHAFT in Dessau ein Verfahren zur Gewinnung eines leichten Gases (Dessauer Ballongas) ausarbeitete. Dabei wurde gereinigtes Steinkohlengas durch Vertikal- oder Horizontalretorten, die in üblicher Weise geheizt und mit kleinstückigem Koks gefüllt waren, hindurchgeleitet; das Endgas enthielt bis zu 84% Wasserstoff, und die Volumzunahme betrug bei guter Wartung der Öfen 20%. Das zersetzte Gas wurde durch einen Kühler, ein Staubfilter und einen mit Raseneisenerz gefüllten Reiniger hindurchgeleitet und hierauf mit Hilfe eines Gebläses in den Gasbehälter gedrückt. Weitere Einzelheiten über dieses Verfahren vgl. unter Ballongas (Bd. II, 65).

	Koksofengas vor dem Erhitzen *Vol.-%*	810°	900°	1010°	1100°	1210°
		Dauer der Erhitzung in Sekunden				
		22	18	14	14	16
CO_2 . .	3,4	2,6	2,5	1,1	0,6	–
O_2 . .	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	–
CO . .	7,9	8,1	8,7	9,0	11,2	11,8
C_mH_n .	2,6	2,2	0,8	0,2	–	—
CH_4 . .	31,7	28,9	25,1	24,8	16,0	6,8
H_2 . .	42,8	49,3	54,6	57,1	65,1	74,9

Versuche der BAMAG-MEGUIN, A.-G., haben ergeben, daß Steinkohlengas ebenso wie beim Durchgang durch erhitzte Retorten auch beim Hindurchleiten durch einen mit glühendem Koks gefüllten Wassergasgenerator weitgehend zersetzt wird und daß man aus diesem etwa 80% Wasserstoff enthaltenden Leichtgas durch eine Nachreinigung mit Natronkalk (vgl. S. 404) 98%igen Wasserstoff gewinnen kann, sofern vor der Zersetzung des Gases das Kohlendioxyd mit Hilfe eines Kalkreinigers aus dem Gas entfernt worden ist.

Beide Verfahren finden gegenwärtig in Amerika technische Anwendung, u. zw. gewinnt die THERMATOMIC CARBON CO. in Sterlington (Louisiana) Ruß und Wasserstoff (vgl. MOORE, *Ind. Engin. Chem.* **24**, 21 [1912]), indem sie Naturgas in intermittierendem Betrieb über hocherhitztes Mauerwerk leitet, während die NATURAL GAS HYDROGEN CORP. in Louisville (Kentucky) Naturgas oder Raffineriegas durch die glühende Koksfüllung eines Wassergasgenerators hindurchleitet (*Chem. metallurg. Engin.* 38, 40 [1931]).

Die Zersetzung des Methans und anderer Kohlenwasserstoffe läßt sich bei wesentlich tieferen Temperaturen durchführen, wenn man diese Gase zusammen mit Wasserdampf oder Kohlensäure über aus Nickel oder Kobalt bestehende Katalysatoren leitet. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:



$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2,\quad CH_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,H_2 \text{ und } CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2.$$

Über die Lage dieser Gleichgewichte s. unter anderen NEUMANN und JACOB, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 557 [1924].

Nach einem älteren Verfahren von MOND und LANGER (*D. R. P.* 51572) wird Steinkohlengas bei 350—450° mit Wasserdampf über Nickel- und Kobalt-Katalysatoren geleitet. Wie die Gleichgewichtsverhältnisse zeigen, ist aber erst bei höheren Temperaturen eine vollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu erwarten; die praktisch verwendeten Reaktionstemperaturen liegen bei 600—1000°. Vgl. ferner die *D. R. P.* 226 609 von NAUSS und 229 406 von DIEFFENBACH und MOLDENHAUER. Nach *D. R. P.* 296 866 (*BASF*) nimmt man als Kontaktmasse Formstücke von gebrannter Magnesia, welche etwa 5% Nickel enthalten, und arbeitet bei Temperaturen über Dunkelrotglut. Katalysatoren von höherer Aktivität (vgl. z. B. *F. P.* 630 629 [1927] *I. G.*) ermöglichen die Durchführung dieser Umsetzungen bereits bei 450 bis 650°.

Die katalytische Umwandlung des Methans in Mischung mit Kohlensäure und mit Wasserdampf wurde auch von FISCHER und TROPSCH (*Brennstoff-Chem.* **9**, 39 [1928]) studiert. Sie prüften 20 verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung hierfür; die besten Ergebnisse wurden wiederum mit Nickel und Kobalt erhalten, deren Wirksamkeit durch einen Zusatz von Aluminiumoxyd noch erheblich gesteigert werden konnte. Ein Gemisch von 4 *Vol.* Koksofengas (mit 24% CH_4) und 1 *Vol.* CO_2 gab beim Überleiten über metallisches Nickel, das auf Quarzsand niedergeschlagen war, bei 860—870°, 20 cm^3 Kontaktvolumen und 13 l/h Gasgeschwindigkeit eine fast vollständige Umsetzung gemäß der Gleichung: $CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2$. Ebenso wurde ein Gemisch von Koksofengas mit Wasserdampf beim Über-

leiten über Nickel oder Kobalt mit Zusatz von Aluminiumoxyd bei 930° und 15 *l/h* Gasgeschwindigkeit vollständig nach der Gleichung: $CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$ umgesetzt (vgl. auch HAWK, GOLDEN, STORCH und FIELDNER, *Ind. Engin. Chem.* **24**, 23 [1923]).

Aus einem Bericht von KRAUCH auf der II. Internationalen Kohlenkonferenz in Pittsburg 1928 (Proceed. Second Internat. Confer. Bitum. Coal **I**, 32; *Petroleum* **25**, 699 [1929]) geht hervor, daß die *I. G.* dieses Verfahren kontinuierlich bei Heizung von außen und diskontinuierlich in periodisch aufgeheizten Wärmespeichern ausgeführt hat; ebenso wurde Methan mit Sauerstoff nach der Gleichung: $CH_4 + {}^1/_2\,O_2 = CO + 2\,H_2$ umgesetzt. Vgl. hierzu *D. R. P.* 403 049, 488 502, 525 556, 538 012, 546 205.

Technische Anwendung finden diese Verfahren zum Teil in Amerika; z. B. wird von der STANDARD OIL CO. OF NEW JERSEY durch Umsetzung von Raffinerieabgasen und Erdgas mit Wasserdampf über Katalysatoren in von außen beheizten Rohren aus Edelstählen Wasserstoff erzeugt, welcher für Hydrierzwecke verwendet wird (*Chem. metallurg. Engin.* **38**, 40 [1931]). Auch das von der GENERAL ELECTRIC CO. ausgebildete ELECTROLENE-Verfahren zur Herstellung eines billigen Schutzgases für die autogene Metallbearbeitung beruht auf der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf in einem elektrischen Ofen zu Wasserstoff und Kohlenoxyd (WILSON, Gen. Electr. Rev. **33**, 222 [1930]).

Analoge Untersuchungen von W. GLUUD und Mitarbeitern bzw. der GES. F. KOHLENTECHNIK M. B. H., Dortmund-Eving, führten zur Ausbildung eines Verfahrens (*Ber. Ges. Kohlentechn.* [*Dortmund-Eving*] **3**, 211 [1930]), bei dem die Umwandlung des Methans bzw. Kokereigases mit Wasserdampf und Luft über Nickel zwecks Erzeugung eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches in 2 Stufen erfolgt. Dabei entsteht ein Gemisch von $CO + H_2$, worauf das gebildete Kohlenoxyd mit Wasserdampf bei 480—500° oxydiert wird; als Katalysator dient hierbei gebrannter Dolomit, der zugleich die entstehende Kohlensäure bindet (vgl. auch H. BOMKE, *D. R. P.* 460 422, 516 843). Eine Versuchsanlage auf der Zeche Viktoria in Lünen für die Erzeugung von 400 m^3 Wasserstoff bzw. 440 m^3 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch in 1^h soll befriedigende Ergebnisse geliefert haben.

Schließlich ist noch ein Verfahren der ETABLISSEMENTS KUHLMANN, Paris (*F. P.* 630 121, *D. R. P.* 529 048), zu nennen, das auf einer Reihe von Stickstoffwerken, so z. B. in Waldenburg (Schlesien), Zeche Ewald, Herten i. W., in Anwendung ist. Hierbei wird Koksofengas bzw. das in ihm enthaltene Methan bei sehr hoher Temperatur (über 1200°) in einem Schachtofen thermisch gespalten. Die technische Durchführung erfolgt derart, daß der mit Schamottesteinen oder Koks gefüllte Ofen durch Verbrennen von Kokereigas auf etwa 1300—1400° aufgeheizt wird; dann werden die Verbrennungsgase durch Spülen mit Dampf entfernt, darauf ein Gemisch von Kokereigas und Wasserdampf eingeleitet und das gebildete Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd in einem Gasbehälter aufgefangen. Nach einigen Minuten wird wieder umgeschaltet, aufgeheizt, und das Spiel beginnt von neuem. Das Gemisch von CO und H_2, das noch CO_2 und Methan enthält, wird nach Kompression und CO_2-Absorption durch Waschen mit flüssigem Stickstoff vom CO bis auf geringe Mengen (0,005% CO) befreit. Hierauf wird durch Überleiten über einen *Ni*-Katalysator das CO zu Methan reduziert und der so gewonnene Wasserstoff für die NH_3-Katalyse benutzt, bei der ein geringer CH_4-Gehalt nicht stört. Das Verfahren liefert auch seit 1929 in der Fabrik Harnes (Frankreich) der SOC. COURRIÈRES-KUHLMANN das für die Methanolsynthese erforderliche Ausgangsgas ($2\,H_2 + CO$, 2000 m^3/h) (HIRSCH, Techn. mod. **23**, 834 [1931]). Man kann auch derart verfahren, daß man das Gemisch von CO und H_2 durch Waschen mit Cuprolösungen (Bd. **I**, 380) chemisch reinigt und das ausgewaschene CO mit Wasserdampf konvertiert (S. 403).

In der nachstehenden Tabelle ist Hochdruckdampf angegeben, wogegen nur Niederdruckdampf verbraucht wird; es ist bei der Berechnung vorausgesetzt, daß der Hochdruckdampf zunächst zur Krafterzeugung (10 *kg* Dampf/*kWh*) dient und der Austrittsdampf für den Prozeß gebraucht wird.

Die Verfahren dürften in allen den Fällen mit Vorteil benutzt werden, wo es sich darum handelt, aus einer gegebenen Menge Koksofengas möglichst viel NH_3 zu gewinnen, oder wenn für das Restgas des Verflüssigungsverfahrens keine lohnende Verwertung vorhanden ist.

Betriebskosten für 1 m^3 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch von 75% $H_2 + 25\%\ N_2$ von 300 *atü.*

Gaspreis à 1,2 Pf./m^3	0,65 Pf.
Kraftverbrauch à 2 Pf./*kWh*	0,66 „
Dampfverbrauch à 200 Pf./*t*	0,21 „
Lohn	0,12 „
Chemikalien, Wasser	0,08 „
Reparaturen	0,02 „
	1,74 Pf.

Interessante Berechnungen über die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffgewinnung aus Naturgas sowie aus den Abgasen der Ölraffinerien im Vergleich zu Wassergas gibt ein Aufsatz in *Chem. metallurg. Engin.* 38, 40 [1931].

Ebenso ist die Spaltung des Acetylens in Wasserstoff und Ruß eine Reihe von Jahren hindurch in größerem Maßstabe ausgeführt worden. Acetylen läßt sich bekanntlich sehr glatt durch den elektrischen Funken in seine Bestandteile zerlegen, wenn es vorher auf 4—7 *Atm.* verdichtet wurde. Diese bereits 1881 von BERTHELOT und VIEILLE gemachte Beobachtung wurde zuerst von HUBOU (*D. R. P.* 103 862) technisch verwertet; er benutzte jedoch kein reines Acetylen, sondern setzte diesem vor der Kompression 20% Wasserstoff zu, um die Explosion zu mäßigen. Dieses und eine Reihe weiterer patentierter Verfahren (vgl. Bd. VI, 638) bezweckt jedoch in erster Linie die Gewinnung von Ruß, während erst später auch auf die nutzbringende Verwertung des bei der Acetylenspaltung entstehenden Wasserstoffs Bedacht genommen wurde. Dies gilt z. B. für das Verfahren von MACHTOLF (*D. R. P.* 194 301, 194 939, 207 520), das wohl als einziges in Deutschland industrielle Verwertung gefunden hat. Hierbei wurde eine Anzahl von hintereinandergeschalteten Spaltzylindern aus Stahl verwendet, die mit Zuleitungen für das Acetylen und mit Ableitungen für den gebildeten Wasserstoff und den Ruß sowie mit den nötigen Sicherheitsventilen versehen waren. Eine Zündvorrichtung besaß indessen nur der erste Apparat, da durch den bei der Explosion in dem ersten Apparat auftretenden Druck eine Stichflamme entsteht, wodurch die Entzündung des Gases in die folgenden Apparate sich fortpflanzt. Nach diesem Verfahren arbeitete die CARBONIUM GES. M. B. H. in Offenbach, die im Jahre 1909 in unmittelbarer Nähe der ZEPPELIN-Luftschiffwerft in Friedrichshafen eine größere Anlage errichtet hat, um den als Nebenprodukt bei der Rußfabrikation gewonnenen Wasserstoff ohne vorherige Kompression an die Werft liefern zu können. Das Gas gelangte aus den Rußsammlern zunächst in 2 kleine Gasbehälter von je 300 m^3 Inhalt, in denen es auf seine Reinheit geprüft wurde, und aus diesen in den 20 000 m^3 fassenden Behälter der Luftschiffwerft. Die Anlage, die für eine tägliche Verarbeitung von 2000 m^3 Acetylen erbaut war, wurde im Sommer 1910, nachdem sie erst kaum 3 Monate in Betrieb war, durch eine schwere Explosion zerstört. Bei dem Wiederaufbau der Fabrik war von der Behörde eine Verminderung des Höchstdruckes in den Spaltzylindern auf 5 *Atm.* vorgeschrieben worden; außerdem wurden noch andere Sicherheitsmaßnahmen getroffen; doch mußte der Betrieb im Oktober 1912 endgültig eingestellt werden, da der Absatz der großen Rußerzeugung (1 m^3 Acetylen liefert 1,07 *kg* Ruß neben 1 m^3 Wasserstoff) Schwierigkeiten bereitete.

Auf derselben Grundlage wie das Verfahren von MACHTOLF beruht ein von R. PICTET angegebenes Verfahren (*D. R. P.* 255 733); jedoch erfolgt hier die Spaltung des Acetylens nicht durch den elektrischen Funken, sondern durch äußere Erhitzung des nur schwach komprimierten Gases auf 500—600°. Die Zersetzungsprodukte werden unmittelbar nach der Spaltung stark abgekühlt und der Ruß in einem mit Zwischenwänden versehenen Kasten von dem Wasserstoff getrennt. Bei diesem Verfahren, das einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht, ist die Explosionsgefahr jedenfalls erheblich geringer als bei dem oben beschriebenen; weitere Ausführungsformen enthalten die *D. R. P.* 257 715 und 289 065. Vgl. ferner *D. R. P.* 305 455 und 312 546.

Schließlich kann man auch Ölgas durch Erhitzen auf hohe Temperaturen weitgehend zersetzen, wie die Versuche von RINCKER und WOLTER gezeigt haben. Bei diesem Verfahren (*D. R. P.* 174 253 und 210 431) wurden in einen mit glühendem Koks gefüllten Generator oben Gasöl, Erdölrückstände oder Teer eingespritzt. Es bildet sich aus diesen Stoffen zunächst Ölgas, das beim Durchgang durch die glühende Koksschicht eine weitgehende Zersetzung erfährt. Je nach der Temperatur des Generators und der Geschwindigkeit der Ölzufuhr läßt sich die Zersetzung der Öldämpfe so weit treiben, daß das den Generator unten verlassende Endgas bis zu 96% Wasserstoff enthält. Die Koksfüllung des Generators muß wie bei dem Wassergasverfahren in bestimmten Zeitabständen heißgeblasen werden; aus diesem Grunde werden zweckmäßig 2 Generatoren verwendet, von denen der eine heißgeblasen wird, während in dem andern gerade Gas erzeugt wird. Um eine möglichst weitgehende Zersetzung des Ölgases in Kohlenstoff und Wasserstoff zu erzielen,

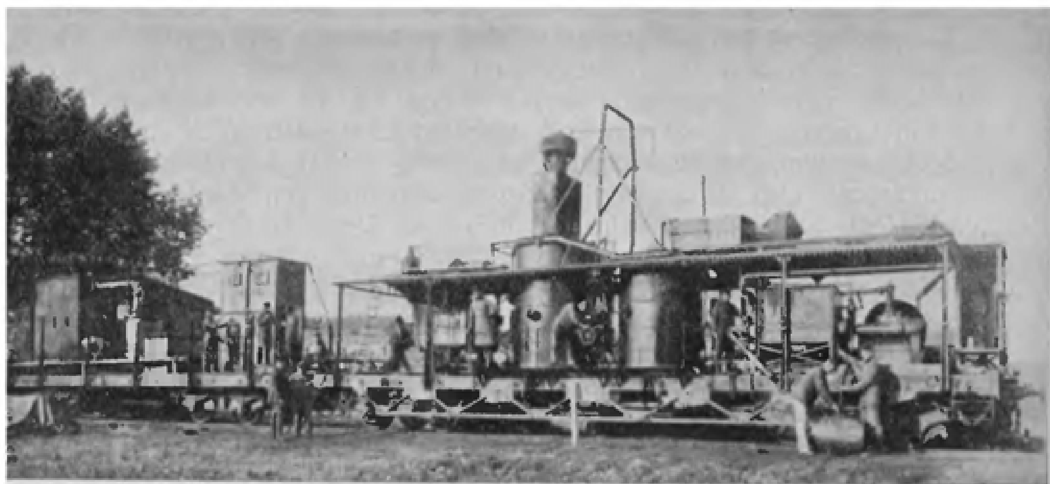


Abb. 124. Ölgasverfahren zur Herstellung von Wasserstoff nach RINCKER und WOLTER, Amsterdam, ausgeführt von der BAMAG-MEGUIN A.-G., Berlin. Gesamtansicht.

empfiehlt es sich jedoch, die beiden Generatoren hintereinanderzuschalten; in diesem Falle erhält nur der erste Generator eine Vorrichtung zur Ölzuführung.

Das Ausführungsrecht dieser Anlagen für Deutschland wurde von der BAMAG-MEGUIN A.-G. erworben, die das Verfahren von RINCKER und WOLTER den besonderen Bedürfnissen der Luftschiffahrt entsprechend weiter ausgebildet und auch fahrbare Anlagen für militärische Zwecke ausgeführt hat.

Eine solche Anlage (Abb. 124) besteht aus 2 Eisenbahnwagen, von denen der eine die beiden Generatoren mit dem zugehörigen Gebläse, dem Ölbehälter und der Ölpumpe trägt, während auf dem zweiten Wagen die Apparate zur Kühlung und Nachreinigung des Wasserstoffs aufgestellt sind (Abb. 125). Die Gaserzeugung erfolgt in der gleichen Weise wie bei stationären Ölgasanlagen; das Heißblasen dauert 2–3′, die Gasungsperiode etwa 20′. Der aus dem zweiten Generator ausströmende Wasserstoff gelangt zunächst in eine Vorlage mit Wasserabschluß, die ein Zurückströmen des Gases während des Heißblasens verhindert. Hierauf wird das Gas in einem Wascher von mitgerissener Asche und von Ruß befreit und durch einen Trockenreiniger geleitet; es enthält dann etwa 96% Wasserstoff, 2,7% Kohlenoxyd und 1,3% Stickstoff. Zur Entfernung des Kohlenoxyds wird das Gas durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Trockenapparat und hierauf über erhitzten Natronkalk geleitet, wozu ein kleiner, mit Ölgas geheizter Ofen dient. Nach nochmaliger Kühlung enthält das Gas 98,4% H_2, 1,2% N_2 und nur noch 0,4% CO.

Zur Bedienung einer derartigen fahrbaren Anlage sind nur 2 Mann notwendig; dazu kommt das Personal für die Beschickung der Generatoren mit Koks. Das Verfahren zeichnet sich durch rasche Betriebsbereitschaft aus; denn die Generatoren können in 1–2^h hochgefeuert werden; dies ist für militärische Bedürfnisse von großer Wichtigkeit. Das Verfahren hat denn auch bisher ausschließlich für die militärische Wasserstoffgewinnung Anwendung gefunden, u. zw. war bis kurz vor Beginn des Krieges eine derartige stationäre Anlage bei dem Luftschifferbataillon in Königsberg in Betrieb,

während eine fahrbare Anlage für die russischen Luftschiffertruppen geliefert worden ist. Beide Anlagen waren für eine Stundenleistung von 100 m^3 Wasserstoff bemessen.

In dem *D. R. P.* 267 944 gibt die BAMAG-MEGUIN A.-G. eine weitere Ausführungsform dieses Verfahrens an. Darnach soll nur ein Generator Verwendung finden, an den eine mit feuerfesten Steinen ausgesetzte Verdampfungskammer angeschlossen ist. Diese Kammer wird durch Verbrennen des beim Heißblasen des Generators gebildeten Generatorgases mit Luft auf hohe Temperatur erhitzt, worauf das zu zersetzende Öl in die Kammer eingespritzt wird.

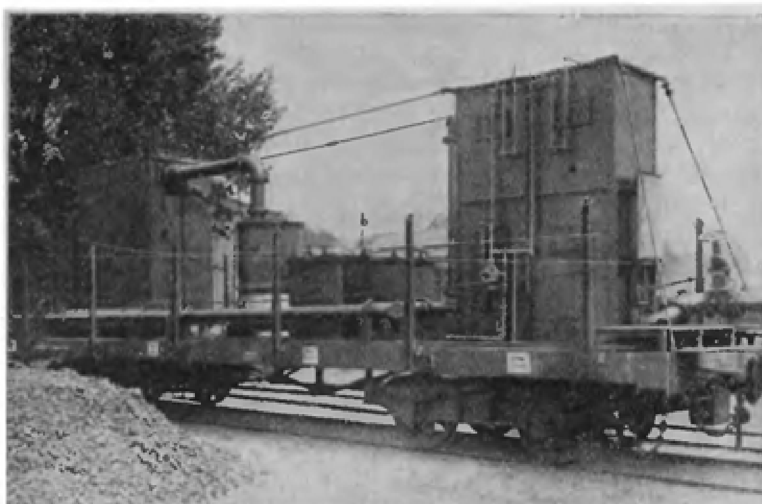


Abb. 125. Wasserstoff aus Ölgas. Reinigeranlage.
a Wascher; *b* Trockenreiniger zur Entfernung der Schwefelverbindungen; *c* Schwefelsäuretrockner; *d* Natronkalkofen zur Entfernung von Kohlenoxyd.

7. Verschiedene Verfahren.

In Amerika hat man neuerdings kleine elektrisch beheizte Apparate zur katalytischen Zersetzung von Ammoniak konstruiert (*Chem. metallurg. Engin.* 37, 751 [1930]), wobei ein Gemisch von 75% H_2 und 25% N_2 erhalten wird. In allen Fällen, wo der Stickstoffgehalt dieses Gases nicht störend wirkt, stellt sich die Selbsterzeugung von Wasserstoff nach diesem Verfahren namentlich für Kleinverbraucher wesentlich billiger, da aus einer gebräuchlichen Stahlflasche mit 20 *kg* flüssigem Ammoniak ebenso viel Wasserstoff gewonnen wird, wie in 7 Wasserstoffflaschen enthalten ist.

Der Vollständigkeit halber seien noch einige andere Verfahren kurz aufgeführt, die teils nur vorübergehend in der Praxis benutzt wurden, teils über das Versuchsstadium nicht hinausgelangt sind. So waren im französischen Heere vor längeren Jahren 2 Verfahren im Gebrauch, das Salinverfahren und das Gazéineverfahren, die lange Zeit streng geheimgehalten wurden. Bei dem ersten Verfahren gelangte ein Gemisch von Zinkdrehspänen mit Natriumbisulfat, bei dem zweiten ein Gemisch von Glycerin und Ätznatron zur Anwendung, die beide beim Erhitzen Wasserstoff liefern.

Auch durch Zersetzung von Carbiden mit überhitztem Wasserdampf läßt sich Wasserstoff gewinnen. Bei 200° verläuft die Zersetzung, wie HAHN und STRUTZ (*Metallurgie* 3, 33 [1906]) gefunden haben, nach der Gleichung $CaC_2 + H_2O = CaO + 2\,C + H_2$. Eine Entwicklung von Acetylen soll hierbei, wenn der Dampf trocken ist, nicht stattfinden. Arbeitet man aber bei noch höherer Temperatur, etwa bei Rotglut, so wird nach dem *D. R. P.* 220 486 von SIEMENS & HALSKE auch der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert, und es werden auf 1 *Mol.* Carbid 5 *Mol.* Wasserstoff gebildet gemäß folgender Gleichung: $CaC_2 + 5\,H_2O = CaO + 2\,CO_2 + 5\,H_2$. Zur Entfernung des Kohlendioxyds aus dem Endgas soll der bei einer früheren Operation erhaltene Ätzkalk benutzt werden, der jedoch, wie die Gleichung zeigt, zur Entfernung sämtlichen Kohlendioxyds nicht ausreicht.

Nach Angabe von HLAVATI (*D. R. P.* 250 128) erhält man ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Erhitzen einer Mischung von Metallpulver, Kohle und Alkali- oder Erdalkalihydroxyd. Hierbei oxydiert sich die Kohle unter der Wirkung des Metalls auf Kosten des Hydratwassers zu Kohlenoxyd, während der Wasserstoff des Hydroxyds in Freiheit gesetzt wird. Arbeitet man im Vakuum, so soll diese Umsetzung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen.

Schließlich hat man auch versucht, Wasserstoff auf physikalischem Wege (durch Zentrifugieren oder Diffusion) aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen rein darzustellen, wie in den *D. R. P.* 182 907, 272 853, 282 745 und 295 463 näher ausgeführt wird.

Als Nebenprodukt entsteht Wasserstoff von hoher Reinheit außer bei der Chloralkalielektrolyse (vgl. Bd. III, 235) auch bei der Gewinnung von Oxalaten aus Formiaten durch einfaches Erhitzen im luftverdünnten Raume nach dem *D. R. P.* 204 895 der ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, G. M. B. H., Bitterfeld (vgl. Oxalsäure, Bd. VIII, 223).

Das Verfahren von LILJENROTH (*D. R. P.* 406 411, 409 344), Phosphor mit H_2O-Dampf in P_2O_5 und Wasserstoff zu verwandeln, ist im Bd. VIII, 366, 377, beschrieben. Es wird bis jetzt im Großbetriebe nicht benutzt, da die Abscheidung der flüchtigen *P*-Verbindungen aus dem Wasserstoff noch nicht gelungen ist. Ob die amerikanische PHOSPHORUS-HYDROGEN-CORP., die auf analogem Wege Wasserstoff gewinnen wollte, diese Schwierigkeiten überwinden konnte, ist nicht bekanntgeworden. Weitere Vorschläge in dieser Richtung machen die *I. G.* (*D. R. P.* 431 504, 444 797, 447 837, 462 781, 478 018, 480 961), NORSK-HYDRO (*D. R. P.* 453 833), die ETABL. KUHLMANN (*D. R. P.* 484 568, 508 481) sowie URBAIN (*D. R. P.* 458 188).

Hervorzuheben ist ferner die Entstehung von Wasserstoff und Kohlensäure bei der Gewinnung von Butylalkohol durch Gärung (Bd. II, 714). Der vom CO_2 befreite Wasserstoff ist von hoher Reinheit und wurde in Amerika anfangs direkt auf NH_3 verarbeitet, neuerdings stellt man aber Methanol her (vgl. Bd. VII, 548, sowie *Chem. metallurg. Engin.* **37**, 548 [1930]).

Trocknung des Wasserstoffs.

Zur Entfernung der im Wasserstoff enthaltenen Feuchtigkeit, die namentlich bei dem durch Elektrolyse gewonnenen Gas recht erheblich ist, hat sich die Trocknung mit Silicagel gut bewährt. In Norwegen arbeitet eine solche Anlage, die aus 3 Adsorbern von je 20 000 m^3/h Leistung besteht. Die Regeneration des Gels erfolgt zur Verhütung von Knallgasbildung ebenfalls mit auf 250° erwärmtem Wasserstoff.

Aufbewahrung und Versand des Wasserstoffs. Wenn der Wasserstoff am Orte seiner Verwendung hergestellt wird, benutzt man zu seiner Aufspeicherung Gasbehälter von der üblichen Bauart, in denen das Gas durch Wasserabschluß von der äußeren Atmosphäre getrennt ist und unter dem verhältnismäßig geringen Druck der Behälterglocke steht. Neben diesen Behältern hat man namentlich in Luftschiffhäfen, um für unvorhergesehene Fälle größere Gasmengen aufspeichern zu können, vielfach auch noch eine Batterie von Hochdruckkesseln angelegt, die zum Schutze gegen Fliegerangriffe meist unterirdisch eingebaut sind.

Vielfach haben sich wasserstoffverbrauchende Industrien in der Nachbarschaft solcher Werke angesiedelt, die Wasserstoff als Nebenprodukt in großen Mengen gewinnen und daher das Gas in unkomprimiertem Zustande billig abzugeben in der Lage sind. In diesem Falle befindet sich der Gasbehälter meist auf dem Verbraucherwerk und ist durch eine Rohrleitung mit dem Erzeugerwerk verbunden. Diese Rohrleitungen werden zur Vermeidung von Gasverlusten fast auf ihrer ganzen Länge autogen geschweißt und nur in größeren Abständen mit Muffen verschraubt; sie sind bisweilen mehrere Kilometer lang, so daß zur Förderung des Gases in den Behälter ein Gebläse nötig ist. So wurde bereits im Jahre 1912 eine geschweißte Wasserstoffleitung von 4,5 *km* Länge von Griesheim a. M. nach dem Luftschiffhafen der Stadt Frankfurt gebaut.

Zum Versand des Wasserstoffs auf größere Entfernungen benutzt man vorwiegend die bekannten Stahlflaschen (vgl. Bd. V, 533), die in verschiedenen Größen hergestellt und mit Hilfe von meist 3stufig arbeitenden Kolbenkompressoren gefüllt werden. Großverbraucher beziehen das Gas vorteilhafter in Kesselwagen (s. weiter unten).

Früher steigerte man den Fülldruck bis auf 250 *Atm.*; als aber im Jahre 1894 bei dem Luftschifferbataillon in Berlin etwa 400 Stahlflaschen gleichzeitig explodierten und hierdurch schweres Unheil angerichtet wurde, wurde als höchstzulässige Grenze ein Fülldruck von 200 *Atm.* festgesetzt. Bei den heute in den Handel kommenden Wasserstoffflaschen beträgt der Fülldruck indessen in der Regel nur 150 *Atm.*, während der Probedruck, dem die Flaschen standhalten müssen, jeweils 50% größer als der Fülldruck ist. Bezüglich weiterer Vorschriften über die Materialbeschaffenheit und die Ausrüstung der Stahlflaschen vgl. die Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit verflüssigten und

verdichteten Gasen vom 2. Juli 1914 mit den Zusätzen auf Grund des Ministerialerlasses vom 4. Dezember 1920 (Vordruck Nr. 210, Carl Heymanns Verlag, Berlin W 8). Als wichtigste dieser Bestimmungen sei hier nur angeführt, daß bei allen für die Aufnahme brennbarer Gase (mit Ausnahme des Acetylens) bestimmten Stahlflaschen die Anschlußstutzen an den Absperrventilen mit Linksgewinde versehen sein müssen, um Verwechslungen mit Sauerstoff zu verhüten, der in Flaschen mit Rechtsgewinde versendet wird. Dennoch sind schon des öfteren, so z. B. durch die im Kriege erforderlich gewesene Verwendung von eisernen Verschlußmuttern an Stelle solcher aus Messing, derartige Verwechslungen vorgekommen, da die eisernen Muttern das weiche Messinggewinde der Flaschenventile vielfach verdorben und dadurch auch das Aufschrauben der Überwurfmuttern einer Fülleitung mit entgegengesetzt gerichtetem Gewinde ermöglicht haben. Hierdurch sind wiederholt schwere Explosionen verursacht worden (vgl. *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **19**, 65 [1917/18]), zu deren wirksamer Verhütung vor einigen Jahren die Vorschrift erlassen wurde, daß die Anschlußgewinde der Wasserstoff- und Sauerstoffflaschen verschiedene Stärken haben müssen, u. zw. beträgt der äußere Durchmesser bei jenen 21,8 und bei diesen 26,2 *mm*. Die Normung der Wasserstoffflaschen und ihres Zubehörs ist derzeit in Bearbeitung.

Die nicht selten beobachtete Selbstentzündung von Wasserstoff beim Ausströmen aus einer Rohrleitung ist auf die elektrische Aufladung von mitgerissenen Staubteilchen zurückzuführen, wie durch die Versuche von NUSSELT (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **66**, 203 [1922]; *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **23**, 37 [1923]) einwandfrei nachgewiesen wurde.

Das Füllen der Flaschen erfolgt in besonderen, von dem Kompressorenraum getrennten Füllkammern, die mit Stahlblech gepanzert sind und gewöhnlich aus 2 Abteilungen bestehen. Während in der einen Abteilung die Flaschen gerade gefüllt werden, werden in der anderen Abteilung die leeren Flaschen an die Fülleitung angeschlossen, u. zw. ragen die Anschlußventile der Flaschen durch kleine Öffnungen in der Stahlwand aus der Füllkammer heraus, so daß das Anschließen an die Fülleitung sowie das Öffnen und Schließen der Ventile von außen vorgenommen werden kann. Die Flaschen werden gewöhnlich, 5–6 Stück nebeneinander, auf kleinen Rollwagen in die Kammer gefahren. Die Kammern werden zweckmäßig mit einer mechanischen Verriegelung ausgerüstet, die ein Anschließen der Fülleitung bei geöffneter Kammertüre unmöglich macht. Eine solche Vorrichtung beschreibt WALKHOFF (Arbeitschutz **1928**, 50).

In der Industrie werden fast ausschließlich Stahlflaschen von 36 und 40 *l* Wasserinhalt benutzt; diese sind 1,40 *m* bzw. 1,60 *m* hoch und haben ein Gewicht von etwa 60 bzw. 75 *kg*. Um den Gasinhalt einer Wasserstoffflasche genau zu ermitteln, muß man das Produkt aus Wasserinhalt und Flaschendruck noch mit einem Faktor multiplizieren, der der Abweichung der Gase bei hohen Drucken von dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz Rechnung trägt. Bei einem Druck von 150 *Atm.* beträgt dieser Faktor 0,932. Eine 40-*l*-Flasche enthält somit bei 150 *Atm.* Druck nicht 6,0 m^3, sondern nur 5,59 m^3. Bei einem Gewicht der Flasche von 75 *kg* kommt somit auf 1 m^3 Gas ein Flaschengewicht von mehr als 13 *kg*. Dieses ungünstige Verhältnis zwischen dem Gewicht des Gases und dem der Flasche macht sich bei den Frachtkosten stark bemerkbar; eine 15-*t*-Ladung z. B. enthält nur 1000 bis 1200 m^3 Wasserstoff. Wesentlich günstiger stellen sich die Frachtkosten bei der Beförderung des Wasserstoffs in Gaskesselwagen, die, abgesehen von ihrem geringeren Gewicht, auch einfacher zu füllen und zu entleeren sind. Auch hier gibt es eine Reihe verschiedener Konstruktionen, u. zw. Wagen mit nur 2 oder 3 nebeneinanderliegenden, etwa 15 *m* langen Gaskesseln für 100 *Atm.* Betriebsdruck sowie Wagen mit 6 bzw. 14 kleineren Gaskesseln für 175 *Atm.* Betriebsdruck. Jeder Wagen faßt 1800–2000 m^3 Gas.

Verwendung. In der Technik wurde der Wasserstoff zuerst als Füllgas für Luftballone (CHARLES 1783) benutzt. Verdichteter Wasserstoff wurde schon frühzeitig an Stelle des aus Zink und Schwefelsäure erzeugten giftigen Gases zum Bleilöten verwendet. Dieses Verfahren ist heute in Schwefelsäurefabriken, Sulfitzellstoff- und Akkumulatorenfabriken sehr verbreitet, u. zw. verwendet man hierbei einfache Brenner, in denen der Wasserstoff mit Druckluft verbrannt wird. Noch einfacher gestaltet sich diese Arbeit bei Verwendung des sog. Starkbrenners, der die erforderliche Verbrennungsluft selbsttätig ansaugt und daher keiner Zufuhr von Druckluft bedarf. In der Folge gelangte das autogene Schweißen und Schneiden von Metallen mit Hilfe der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme zur Einführung, das heute eine außerordentlich weite Verbreitung in allen Ländern erlangt hat und ein geradezu unentbehrliches Hilfsmittel der gesamten Metall verarbeitenden Industrie geworden ist, wobei jedoch der Wasserstoff mehr und mehr durch das heizkräftigere Acetylen verdrängt wurde (vgl. Bd. **II**, 1). Ebenso ist es auch gelungen, das Schneiden von Eisen mit dem Schneidbrenner unter Wasser auszuführen, was für den Schiff- und Brückenbau von besonderer Bedeutung ist. Weiter dient die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme wegen der damit erzielbaren hohen Temperaturen zum Schmelzen von Platin, zum Schmelzen von Bergkrystall (Bd. **VIII**, 582) und zur Bearbeitung des Quarzglases sowie zur Herstellung von Korund und von künstlichen Edelsteinen (vgl. Bd. **IV**, 118). Das Knallgasgebläse wurde schließlich auch in der Beleuchtungstechnik benutzt, indem man damit ein Platindrahtnetz (GILLARD), einen Kalk- oder

Zirkonstift (DRUMMOND) zu heller Glut erhitzte. Eine Reihe von elektrochemischen Werken verwendet in ihren Laboratorien den im eigenen Betrieb erzeugten Wasserstoff als Heizgas, und auch zum Betrieb von Gasmotoren hat der Wasserstoff gelegentlich Verwendung gefunden (z. B. in Italien; *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 140 [1928]). Neuerdings plant man sogar, Lokomotiven mit Wasserstoff zu betreiben, der auf dem Tender in Hochdruckbehältern mitgeführt werden soll. Diese Behälter wiegen weniger als die Menge Kohle und Wasser, die für die gleiche Leistung mitzuführen ist (vgl. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **68**, 942 [1924]). Auch wurde mit Erfolg versucht, Elektromotoren statt in Luft in Wasserstoff (geringere Dichte, höhere Wärmeleitzahl als Luft) laufen zu lassen (Technik u. Industrie **1926**, 211). Dieses Verfahren ist neuerdings auch bei großen Drehstromerzeugern zur Einführung gelangt; es hat in Amerika bereits eine ziemliche Verbreitung gefunden (vgl. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **70**, 889 [1926]; **73**, 607, 737 [1929]; **75**, 149, 533 [1931]).

Ferner werden bei der Herstellung der Metalldraht-Glühlampen (Bd. **VI**, 791) beträchtliche Mengen Wasserstoff verbraucht, teils zur Gewinnung des Wolframmetalls (s. d.) aus seinem Oxyd, teils zur Herstellung der feinen Drähte, desgleichen bei der Gewinnung von Molybdän (Bd. **VII**, 642; ALTERTHUM *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 276 [1929]).

Außerordentlich wichtig ist die Verwendung von Wasserstoff bei den katalytischen Reduktionen, die, soweit sie technische Bedeutung haben, ausführlich im Bd. **VIII**, 681, 682 besprochen sind.

Den größten Wasserstoffverbrauch weist jedoch die synthetische Ammoniakgewinnung auf (s. Bd. **I**, 363). Wie aus den im Bd. **IX**, 718 gegebenen Zahlen hervorgeht, besitzen die Anlagen zur Gewinnung von synthet. NH_3 eine Kapazität (auf Reinstickstoff bezogen) von etwa 2,65 Million. *t*/Jahr, wofür etwa 6,6 Milliarden m^3 H_2 benötigt werden.

Von weiteren Synthesen, bei denen Wasserstoff Verwendung findet, seien zum Schlusse noch die Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff (s. Bd. **IX**, 63) sowie von Bromwasserstoffsäure aus den Elementen (*D. R. P.* 396 213), von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden aus Schwefel und Wasserstoff unter Druck (*D. R. P.* 398 405, 478 986, *A. P.* 1 700 578) sowie die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd (*D. R. P.* 461 635) genannt.

Analytisches. *a)* Reinheitsprüfung des Wasserstoffes. Ein rasches und zuverlässiges Bild über den Wasserstoffgehalt vermittelt die Bestimmung der Dichte; auf diese Weise kann betriebsmäßig der Wasserstoffgehalt bis auf etwa 0,2% genau ermittelt werden. Für fortlaufende Dichtebestimmung eignet sich besonders die Methode der manometrischen Differentialwägung zweier gleich hoher, unter gleichem Druck und gleicher Temperatur stehender Gassäulen, von denen die eine mit dem zu messenden Wasserstoff, die andere mit einem Gas bekannter Dichte, z. B. Luft, gefüllt ist. Der Gewichtsunterschied wird mittels eines empfindlichen, schrägliegenden Flüssigkeitsmanometers oder auch registrierend mittels einer Ringwaage gemessen (vgl. SCHUFTAN, „Gasanalyse in der Technik", S. 31). Die Dichtebestimmung läßt sich auch automatisch und registrierend mit Hilfe von gut durchgearbeiteten Betriebsinstrumenten durchführen, von denen der von der *AEG* in den Handel gebrachte „Ranarex" sowie der UNION-Gasdichteschreiber genannt seien. Auch mit Hilfe der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, die für Wasserstoff besonders hoch ist, läßt sich der Wasserstoffgehalt betriebsmäßig genau bestimmen. Solche Apparate bringt die SIEMENS & HALSKE A. G., Berlin, in den Handel. Im Laboratorium wird zur Reinheitsprüfung des Wasserstoffes häufig das Gasinterferometer nach HABER-LÖWE (ZEISS, Jena) verwendet, wobei 100%iger Wasserstoff, dessen Herstellung WOLFF (*Chem.-Ztg.* **38**, 349 [1914]) beschreibt, als Vergleichsgas dient. Dichtebestimmungen werden mitunter auch mit dem bekannten Apparat nach BUNSEN-SCHILLING, der z. B. bei den deutschen Luftschiffertruppen ausschließlich in Benutzung war und neuerdings von ZIPPERER (*Gas- und Wasserfach* **72**, 690 [1929]) verbessert worden ist, ferner mit dem UNION-Densimeter oder der Gaswippe nach KAHLE (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 876 [1928]) ausgeführt.

Die Verunreinigungen von technischem Wasserstoff bestehen je nach der Art seiner Herstellung aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, wenn man absieht von Spuren anderer Verunreinigungen, die gelegentlich vorkommen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Stickoxyde und Eisencarbonyl. Für die Bestimmung der Art und Konzentration dieser Verunreinigungen müssen spezielle Untersuchungsmethoden angewandt werden, da es sich ja stets nur um kleine Konzentrationen handelt, die zudem meist mit großer Genauigkeit ermittelt werden müssen; die sonst in der Gasanalyse üblichen Methoden werden also für diesen Zweck nur in Ausnahmefällen in Frage kommen.

Elektrolytischer Wasserstoff enthält als Verunreinigung im wesentlichen Sauerstoff, u. zw. meist 0,2–1%, sowie Stickstoff. Da die Explosionsgrenze bereits bei einem Sauerstoffgehalt von 4% liegt, darf Wasserstoff, der in Stahlflaschen abgefüllt wird, laut behördlicher Vorschrift höchstens 2% Sauerstoff enthalten. Ferner ist der Einbau eines Kontaktofens (vgl. S. 387) zur selbsttätigen Entfernung des Sauerstoffs vorgeschrieben sowie die stündliche Untersuchung des den Kompressoren zugeführten Gases. Die Sauerstoffbestimmung erfolgt am genauesten durch Überleiten des Gases über Palladiumasbest, der auf etwa 100° erhitzt ist, wobei je 1 Volumen Sauerstoff eine Kontraktion von 3 Volumteilen auftritt. Zweckmäßig verwendet man für die Analyse Gasmengen von etwa 300 cm^3 sowie eine abgekürzte Bürette mit Wassermantel, die in dem fraglichen Meßbereich eine genaue Ablesung erlaubt. Eine solche Apparatur wird von der Firma GÖCKEL, Berlin, in den Handel gebracht. Eine andere Methode hierfür beschreibt STEUER (*Chem.-Ztg.* 49, 713 [1925]). Über einen von der *I. G.* ausgearbeiteten Registrierapparat mit Alarmvorrichtung vgl. *Chem. Fabrik* 1, 406 [1928].

Durch Zersetzung von Wasserdampf mit glühendem Eisen oder Koks erzeugter Wasserstoff enthält als Hauptverunreinigung Stickstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, ferner etwas Methan, Schwefelverbindungen und Acetylen. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes erfolgt am besten durch Durchleiten eines gemessenen größeren Gasvolumens durch eine titrierte Jodlösung, die sich in einem Spiralwäscher befindet, während der qualitative Nachweis mit Bleiacetatpapier erfolgt, das schon durch minimale Mengen von H_2S geschwärzt wird. Über die Bestimmung des Acetylens s. SCHUFTAN, l. c., S. 44. Ebendort ist auch eine einfache Methode angegeben zur Bestimmung des Gehaltes an $CO + O_2$ (S. 54), die durch Überleiten eines gemessenen Gasvolumens über einen reduzierten Nickelkontakt erfolgt. Dabei gibt ein Volumteil O_2 oder CO eine Kontraktion von 3 Volumteilen.

Zur Bestimmung geringer CO-Mengen in Wasserstoff haben LARSON und WHITTACKER (*Ind. engin. Chem.* 17, 317 [1925]) sowie SCHUFTAN (*Ztschr. angew. Chem.* 39, 276 [1926]) geeignete Methoden angegeben, während KELLER und KLEMPT (*Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving]* 2, 246 [1928]) eine einfache Apparatur zur Feinanalyse von H_2-N_2-Gemischen, besonders zur Bestimmung von CO neben CH_4 beschreiben.

Der Stickstoffgehalt von reinem Wasserstoff wird zweckmäßig durch Verbrennung von etwa 300 cm^3 Wasserstoff über Kupferoxyd bestimmt. Man verwendet eine abgekürzte Bürette, deren oberer Teil genaue Teilung besitzt. Bei dieser Bestimmung ist die sog. Kupferkorrektur zu berücksichtigen, d. h. die Volumenänderung, die bei der Reduktion des Kupferoxydes zu Kupfer eintritt. Nach STEUER (*Chem.-Ztg.* 49, 713 [1925]) setzt man zu 100 cm^3 H_2 etwa 60 cm^3 O_2 und leitet das Gasgemisch langsam über einen in einer Quarzcapillare enthaltenen erhitzten Platindraht. Nach dreimaligem Überleiten ist der Wasserstoff vollständig verbrannt; die Kontraktion ergibt den H_2-Gehalt, die Differenz gegenüber 100 den Stickstoffgehalt. Der Gehalt an Stickoxyden wird colorimetrisch mittels m-Phenylendiamins bestimmt (SCHUFTAN, *Ztschr. angew. Chem.* 42, 758 [1929]; *Brennstoff-Chem.* 13, 104 [1932]).

b) Bestimmung von Wasserstoff in technischen Gasen. Wird Wasserstoff von verhältnismäßig großen Anteilen anderer Gase begleitet, so werden zur Bestimmung und Entfernung dieser Bestandteile die üblichen volumetrischen Methoden angewendet, die meist auf Absorption der betreffenden Stoffe beruhen. Die Bestimmung des Wasserstoffes erfolgt dann entweder durch Verbrennung über Kupferoxyd oder durch Explosion. In letzterem Falle kann Wasserstoff zugleich mit Kohlenoxyd und Methan mit genügender technischer Genauigkeit bestimmt werden (SCHUFTAN, l. c., S. 25 und 66), doch wird im allgemeinen der getrennten Bestimmung des Kohlenoxyds der Vorzug gegeben.

Die Verbrennung des Wasserstoffes kann auch nach Zusatz von Sauerstoff durch Überleiten über eine erhitzte Kontaktsubstanz erfolgen, wie z. B. Palladiumasbest oder Platindraht. Am einfachsten benutzt man die von CL. WINKLER konstruierte Verbrennungspipette mit elektrisch geheizter Platinspirale; die Verbrennung in einem mit Platindrähten gefüllten Quarzrohr empfehlen OTT (*Gas- und Wasserfach* 1920, 180) sowie STEUER (s. o.).

Die nachfolgenden Absorptionsmethoden für Wasserstoff werden nur selten angewandt, weil sie ziemlich zeitraubend sind. PAAL und HARTMANN (*B.* 43, 243 [1910], vgl. auch BRUNCK, *Chem.-Ztg.* 34, 1313, 1331 [1910] sowie HEMPEL, *Ztschr. angew. Chem.* 25, 1843 [1912]) benutzen zur Absorption des Wasserstoffes ein Palladiumsol in einer wässerigen Natriumpikrat-Lösung. HOFMANN und SCHNEIDER (*B.* 48, 1585 [1915]; 49, 1650 [1916]) benutzen zur Absorption des Wasserstoffes eine Lösung von Natriumchlorat bei Gegenwart von Platin, Osmium und Palladium als Kontaktstoffen. HEIN (*Ztschr. angew. Chem.* 43, 223 [1930]) verwendet eine Permanganatlösung bei Gegenwart von versilbertem Silicagel als Katalysator. Eine solche Lösung absorbiert unter kräftigem Schütteln den Wasserstoff in 6–10′ vollständig, ohne daß Methan und Äthan oxydiert werden; vgl. HEIN und DANIEL (*Chem. Fabr.* 4, 381 [1931]). Schließlich haben noch BOSSHARD und FISCHLI (*Ztschr. angew. Chem.* 28, 363 [1915]) eine dem Fetthärtungsverfahren nachgebildete Methode zur Wasserstoffabsorption angegeben, wobei metallisches Nickel in einer *konz.* Lösung von Natriumoleat als Absorptionsmittel angewandt wird.

Literatur: J. BILLITER, Technische Elektrochemie. Bd. II, Halle a. d. S. 1924. – FR. BRÄHMER, Chemie der Gase. München 1911. – *Bräuer-D'Ans* Bd. I–III, Berlin 1921–1927. – V. ENGELHARDT, Die Elektrolyse des Wassers. Halle a. d. S. 1902. – Derselbe, Handbuch der technischen Elektrochemie. Bd. II. Leipzig 1932. – FR. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl., Leipzig 1922. – GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Wasserstoff. Berlin 1927. – GREENWOOD, Industrial Gases. London 1920. – J. J. VAN LAAR, L'hydrogène et les gaz nobles. Leiden 1923. – L. MOSER, Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart 1920. – M. U. SCHOOP, Die industrielle Elektrolyse des Wassers. Stuttgart 1901. – A. STAVENHAGEN, Der Wasserstoff. Braunschweig 1925. – H. S. TAYLOR, Industrial Hydrogen. New York 1921. – TEED, Chemistry and Manufacture of Hydrogen. London 1919. – H. TEICHMANN, Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle a. d. S. 1908. – K. URBAN, Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Halle a. d. S. 1909.

A. Sander.

Wasserstoffionenkonzentration ist maßgebend dafür, wie stark sauer eine Lösung ist. Es ist üblich, sie zahlenmäßig durch den Logarithmus der Konzentration (mit umgekehrtem Vorzeichen) (p_H) anzugeben, s. p_H, Bd. VIII, 253.

Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd, H_2O_2; $HO \cdot OH$, ist von THÉNARD 1818 in verdünnter, wässeriger Lösung zuerst dargestellt worden. HANRIOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **100**, 172 [1885]) fand, daß durch Erwärmen verdünnter H_2O_2-Lösungen im Vakuum eine *konz.* H_2O_2-Lösung erhalten werden kann. R. WOLFFENSTEIN (*B.* **27**, 3311 [1894]) zeigte, daß H_2O_2 von 3%, das frei ist von alkalisch reagierenden Verbindungen, Schwermetallverbindungen und festen Körpern jeder Art, sich durch Konzentrieren im Vakuum (68 *mm*) bei 55° in 50%iges H_2O_2 quantitativ überführen läßt, ohne daß nennenswerte Mengen H_2O_2 überdestillieren. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei Temperaturen, die oberhalb der entsprechenden Siedepunkte des H_2O_2 liegen (s. u.), läßt sich dann daraus vollkommen wasserfreies H_2O_2 gewinnen. Auch das Ausfrieren von hochprozentigem H_2O_2 (STAEDEL, *Ztschr. angew. Chem.* **15**, 642 [1902]; AHRLE, *Journ. prakt. Chem.* **79**, 129 [1909]) kann benutzt werden; weniger zweckmäßig erscheint das Extrahieren mit Äther (BRÜHL, *B.* **28**, 2847 [1895]), weil dabei durch Bildung organischer Peroxyde schwere Explosionen erfolgen können. In neuester Zeit ist reines Hydroperoxyd auf Grund besonders sorgfältiger Arbeit durch MAASS und seine Schüler zur Bestimmung seiner physikalischen Konstanten erhalten worden (MAASS und HATCHER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2548 [1920]).

Wasserstoffsuperoxyd ist im reinen Zustande eine geruch- und farblose, in sehr dicker Schicht blau erscheinende Flüssigkeit, die bei starker Unterkühlung zu klaren Krystallen vom *Schmelzp.* −0,89° erstarrt (CUTHBERSTON, G. L. MATHESON und O. MAASS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 1120 [1928]). Die Dichte des Wasserstoffsuperoxyds ist stark abhängig von seiner Reinheit und speziell seiner Trockenheit. D_4^0 für 99,91% = 1,4633, für 100% = 1,4649. Bei −7,5° ist die Dichte des flüssigen Wasserstoffsuperoxyds 1,4719, die der Krystalle 1,6437. Die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken nach Dampfdruckbestimmungen von MAASS und HIEBERT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2693 [1924], sind:

Druck bei *mm Hg*	0,55	1,9	11,8	15,0	21,3	31,0	40,0	49,5	72,3
Kp in Graden . .	4,65	24,45	51,95	57,3	63,05	71,25	76,10	81,05	90,35

Oberhalb der letzten Temperatur beginnt die Zersetzung. Der *Kp* läßt sich bei normalem Druck nur berechnen, u. zw. zu 152,1°. Die Oberflächenspannung ist ein wenig höher als die des Wassers. Brechungsexponent des flüssigen $n_{D_{22}} = 1,4139$. Wasserstoffsuperoxyd ist diamagnetisch, u. zw. stärker als Wasser und hat bei 0° eine Dielektrizitätskonstante von 89,2 gegen 84,4 für Wasser (CUTHBERSTON und MAASS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 489 [1930]). Nach neuesten Bestimmungen ist die Dielektrizitätskonstante 93,7 (LINTON und MAASS, *Chem. Ztrlbl.* **1931**, **I**, 3334). Die spezifische Wärme ist zwischen 0° und 18,5° = 0,5841. Die Schmelzwärme ist 74 *Cal./g.* Die Verdampfungswärme ist besonders hoch: 11 610 *Cal.* pro Mol.

Die Lösungswärme in Wasser ist etwa 460 *Cal.* Die Verbindung ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und bildet ein Hydrat mit 1 H_2O. Die wässerige Lösung hat ausgesprochen sauren Charakter und hat eine Neutralisationswärme von 2,7 *Cal.* Sie schmeckt herb und bitter, färbt Haut und Schleimhaut weiß und erzeugt Prickeln und nach einiger Zeit Jucken auf der Haut. Doch dauert die Wirkung nicht an, und die weißen Flecke auf der Haut verschwinden allmählich, ohne eine bleibende Schädigung zu hinterlassen. Wasserstoffsuperoxyd kann einer nicht zu stark verdünnten, wässerigen Lösung durch verschiedene Lösungsmittel entzogen werden. Der Verteilungskoeffizient zwischen Äther und Wasser ist für eine etwa 10%ige Lösung 1 : 9. Über den Verteilungskoeffizienten für eine Reihe anderer Lösungsmittel s. WALTON und LEWIS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **38**, 1956 [1916]; PERSCHKE und TSCHUFAROW, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **151**, 121 [1926].

Die Konzentration der wässerigen Lösung wird in *g* H_2O_2 als *Gew.-%*, d. h. pro 100 *g* Lösung, oder als *Vol.-%*, d. h. pro 100 cm^3 Lösung, ausgedrückt bzw. in Volumen aktiven Sauerstoffes, der aus 1 *l* Lösung entwickelt werden kann. In nachfolgender Tabelle werden die Konzentrationen in der verschiedenen Ausdrucksweise in Abhängigkeit von der Dichte der entsprechenden Lösung angegeben:

Dichte D^{18}_4	*Gew.-%*	*Vol.-%*	*Vol.* akt. *O*	Dichte D^{18}_4	*Gew.-%*	*Vol.-%*	*Vol.* akt. *O*
0,9986	0	0	0	1,0911	25,0	27,3	90
1,0018	1,0	1,0	3,3	1,1023	27,2	30,0	100
1,0034	1,5	1,5	5	1,1111	30,0	33,33	110
1,0050	2	2,0	6,6	1,1331	35,0	39,7	132
1,0083	3	3,0	10	1,1561	40,0	46,25	153
1,0134	4,5	4,55	15	1,1796	45,0	53,1	175
1,0151	5	5,1	17	1,2031	50,0	63,15	208
1,0187	6	6,15	20	1,2505	60,0	75,05	248
1,0241	7,5	7,7	25	1,2980	70,0	90,85	300
1,0336	10,0	10,35	34	1,3456	80,0	107,65	355
1,0526	15,0	15,8	52	1,3936	90,0	125,4	415
1,0717	20,0	21,45	70	1,4442	100,0	144,4	475

Die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds aus seinen gasförmigen Elementen ist gleich $H_2 + O_2 = H_2O_2 + 45\,550$ *Cal.* Da sie niedriger ist als die des Wassers, so ist die Verbindung in bezug auf dieses endotherm. Es besitzt somit die Tendenz, laut Gleichung $H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2\,O_2 + 23\,450$ *Cal.* in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen, d. h. es befindet sich in einem Gleichgewicht, das fast vollkommen zugunsten des Wassers verschoben ist. Bei hohen Temperaturen findet man es in kleinen Mengen im Gleichgewicht, u. zw. bei 650° ungefähr $^4/_{10\,000}$ und bei 1880° ungefähr $^1/_4\,\%$ (NERNST, *Ztschr. anorgan. Chem.* **45**, 126 [1905]). Bei der direkten Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff tritt es als Zwischenprodukt auf, wenn die Geschwindigkeit seiner Bildung diejenige seiner Zersetzung übertrifft, so z. B. in einer abgeschreckten Knallgasflamme (RIESENFELD und WARSMUTH, *Ztschr. physikal. Chem.* **149**, 140 [1930]). Auch bei niedriger Temperatur, bei Energiezufuhr und in Abwesenheit von Katalysatoren, die die Zersetzung fördern, tritt H_2O_2 auf, z. B. bei ultravioletter Bestrahlung in Gegenwart von aktiviertem Quecksilberdampf (BONHOEFFER und LOEB, ebenda **119**, 474 [1926]), bei stillen elektrischen Entladungen und besonders als Begleiterscheinung der freiwilligen Oxydation anorganischer und organischer Stoffe in feuchter Luft. Die Energie, welche in diesem Falle zur Bildung des Hydroperoxydes aus Wasser notwendig ist, wird durch die Oxydation des Stoffes geliefert, und so findet man H_2O_2 vor, wenn man Phosphor, Calcium, Zink, Natriumamalgam an feuchter Luft stehen läßt; bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff, von feuchtem Äther, Terpentinöl, Indigoweiß, Hydrazobenzol u. a. Es befindet sich in atmosphärischen Niederschlägen, u. zw. durchschnittlich 200 *mg* pro *t* Schnee oder Regen. Auch auf feuchten Geweben, die der Sonne bei der Rasenbleiche ausgesetzt sind, wurde es nachgewiesen.

Unter den Bedingungen, die zu seiner Bildung führen, kann sich die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes abspielen, wenn spezifische Katalysatoren zugegen sind. Bereits THÉNARD hat die Wirkung gewisser Metalloxyde, wie Braunstein und Bleioxyd, erkannt. Allgemein sind Metalle, die mehrere Wertigkeitsstufen haben, mit Ausnahme von Zinn, energische Katalysatoren. Am ausführlichsten ist die Zersetzung durch kolloidales Platin durch BREDIG untersucht worden (BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901). 1 *g* Platinsol vermag noch in 300 000 *l* beliebige Mengen Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Auch Eisen und Kupfer wirken sehr energisch (WIELAND, *A.* **434**, 185 [1926]). Mit Quecksilber tritt eine eigenartige pulsierende Katalyse ein (BREDIG und STARK, *Ztschr. physikal. Chem.*, Abt. B. **2**, 282 [1929]). Hydroperoxyd wird auch von Enzymen, den Peroxydasen, katalysiert (WILLSTAETTER,

B. **59**, 1871 [1926]), und infolgedessen zersetzt es sich in Kontakt mit Blut, Hefe, Pilzen, Speichel u. s. w. Die Wirkung dieser Katalysatoren kann durch gewisse Substanzen gelähmt oder aufgehoben werden. Die Erscheinung, von BREDIG entdeckt, ist seither als Katalysatorenvergiftung allgemein erkannt worden. Als spezifische Katalysatorengifte bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung sind bekannt: Blausäure, Quecksilbersalze, Kohlenoxyd, Anilin u. s. w. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung vergrößert, ebenso durch Bestrahlung.

Die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffes befähigt das Wasserstoffsuperoxyd zu zahlreichen Reaktionen. Seine Reaktionsmöglichkeiten sind folgende: Oxydationen, Reduktionen, Übertragung der *O-O*-Bindung und außerdem Molekülanlagerungen.

Die Oxydationskraft des Wasserstoffsuperoxyds äußert sich, wenn es schweflige Säure und deren Salze in Schwefelsäure und Sulfate überführt. Ebenso werden oxydiert: salpetrige Säure und Hydroxylamin in saurer Lösung zu Salpetersäure, Eisenvitriol zu Ferrisulfat, Jodwasserstoff zu Jod, arsenige Säure zu Arsensäure, Schwefelblei zu Bleisulfat, Arsensulfid zu Arsensäure und Schwefelsäure, Chromoxyd in Gegenwart von Alkali zu Alkalichromat, Manganoxydul zu Mangandioxyd u. s. w. Metalle werden in Oxyde übergeführt und ihre Löslichkeit in verdünnten Säuren erhöht. Auf diese Weise lösen sich Silber, Quecksilber, Kupfer, Nickel in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure auf. Wichtig ist die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, Indigo und zahlreiche andere Farbstoffe zu entfärben, wovon man in der Bleicherei Gebrauch macht (HALLER, Monatsschrift der Text. Ind. **38**, 199 [1924]). Seine Oxydationskraft wird erhöht durch dieselben Katalysatoren, die spezifisch bei seiner Zersetzung wirken, wenn ein oxydierbarer Stoff zugegen ist. So wird in Gegenwart von Eisensalzen Alkohol in Essigsäure übergeführt, und ähnliche organische Verbindungen werden katalytisch oxydiert (WALTON, CHRISTIANSEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2083 [1926]; WALTON, GRAHAM, ebenda **50**, 1641 [1928]). Als Oxydationen sind ebenfalls die Reaktionen aufzufassen, in denen der Persauerstoff *O-O* an Basen oder Säuren übertragen wird. Mit Basen reagiert Wasserstoffsuperoxyd wie eine schwache Säure und bildet Natriumsuperoxyd (Bd. **VIII**, 95) als Hydrat $Na_2O_2 \cdot 8\,H_2O$, Bariumsuperoxyd (Bd. **II**, 117) als Hydrat $BaO_2 \cdot 8\,H_2O$. Auf ähnliche Weise entstehen auch Magnesium-, Calcium- und Zinksuperoxyde. Die charakteristische Eigenschaft dieser Wasserstoffsuperoxydderivate ist im Gegensatz zu anderen Peroxyden, wie Bleisuperoxyd z. B., daß man aus ihnen durch Ansäuern H_2O_2 wieder frei machen kann. Auch mit Säuren gibt Wasserstoffsuperoxyd Derivate, so mit Schwefelsäure: CAROsche Säure (Bd. **III**, 110) und Perschwefelsäure (Bd. **VIII**, 327), mit Phosphorsäure: die Perphosphorsäuren; und die durch auffällige Farbenreaktionen sich auszeichnenden Überchrom-, Pervanadium-, Permolybdän- und Pertitansäuren. Mit Essigsäureanhydrid gibt es das leicht zu Acetpersäure verseifbare Acetylsuperoxyd, mit Benzoylchlorid das Benzoylsuperoxyd (s. Bd. **II**, 285). Percarbonate (Bd. **VIII**, 321) und insbesondere Perborate (Bd. **II**, 561) sind wichtige salzartige Abkömmlinge, deren freie Säuren nicht bekannt sind.

Die Reduktionskraft des Wasserstoffsuperoxyds beruht darauf, daß es unter Verwandlung in molekularen Sauerstoff 2 Wasserstoffatome abgeben kann. So wird Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Manganosalz, Chlorkalk und Hypochlorite zu den entsprechenden Chloriden und Ozon zu Sauerstoff reduziert. Aus saurem Goldchlorid wird in verdünnter Lösung das Metall gefällt. Die Reduktion findet vielfach in den gleichen Fällen statt wie die Oxydation, jedoch abhängig von den Versuchsbedingungen. So werden in neutraler und saurer Lösung Ferrocyanide in Ferricyanide, in alkalischer Lösung im Gegenteil die Ferricyanide in Ferrocyanide umgewandelt. Metalle, aus deren saurer Lösung sich die Oxyde bilden, werden in alkalischer Lösung aus deren Oxyden gefällt, so z. B. Silber und Quecksilber (JIRSA, *Ztschr. anorgan. Chem.* **158**, 33 [1927]). Oft tritt nach vorangegangener Oxydation durch einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd plötzlich die Reduktion

der eben gebildeten Verbindung ein. Dies ist der Fall für fast alle Säurederivate, wie CAROsche Säure, Pervanadiumsäure (MEYER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **161**, 321 [1927]), Pertitansäure, Überchromsäure, die sich sämtliche mit Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig zersetzen.

Wasserstoffsuperoxyd besitzt auch als Molekül chemische Affinität und bildet mit Vorliebe an Stelle des Wassers Krystallsalze, so mit Kaliumfluorid, Natrium-, Ammoniumsulfat, Alaun, Borax, Natriumacetat und -phosphat (s. auch MÜNZBERG, *Chem. Ztrlbl.* **1931**, I, 2302). Mit Wasser bildet es ein Hydrat, $H_2O_2 \cdot H_2O$ (MAAS, HERZBERG, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2569 [1920]); mit Ammoniak entsteht $(NH_4)_2O_2 \cdot H_2O$. Ähnliche Reaktionen erhält man mit vielen organischen Verbindungen (RIECHE, Alkylperoxyde u. Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff). Mit Harnstoff und Hexamethylentetramin entstehen H_2O_2-haltige schön krystallisierte Körper.

Konstitution. Die allgemein benutzte Konstitutionsformel $H-O \cdot O-H$ wird der vielseitigen Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffsuperoxydes und dem verschiedenen Verhalten seiner beiden Sauerstoffatome nicht gerecht. In neuerer Zeit wird infolgedessen folgende Formel angenommen: $\frac{H}{H}{>}O=O$. Auf diese Weise erklärt sich die leichte Abspaltbarkeit des einen Sauerstoffatoms, und die 4-Wertigkeit des Sauerstoffes ist auch in anderen Verbindungen bekannt. Eine Entscheidung ist jedoch bis jetzt nicht möglich (RYKOW, *Ztschr. anorgan. Chem.* **189**, 36 [1930]), und selbst diamagnetische Messungen (F. W. GRAY und J. FARGUHARSON, Philos. Magaz. **10**, 190 [1930]) ergeben beide Formeln als existenzfähig.

Gewinnung. Aus den angeführten Bildungsweisen und chemischen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds ergeben sich die 2 Prinzipien seiner Darstellungsmethoden: die direkte Synthese, die entweder nach $H_2 + O_2$ oder nach $H_2O + {}^1/_2O_2$ ausführbar ist; oder die mittelbare Darstellung, die entweder von den Peroxyden oder von den elektrolytisch hergestellten Persäuren bzw. deren Salzen ausgeht. Die Synthese ist im Großbetrieb bis jetzt nicht eingeführt. Doch fehlt es nicht an bereits fortgeschrittenen Versuchen, sie zu verwirklichen. Ihre thermische Grundlage ist die Gleichung $H_2O + {}^1/_2O_2 = H_2O_2 - 23{,}5$ *Kcal.* Denn selbst wenn man von der exothermen Vereinigung des Sauerstoffes mit Wasserstoff ausgeht, wird letzterer aus der Wasserzersetzung erhalten, und man kommt somit thermisch auf dieselbe Gleichung. Diese zeigt aber für 1000 *g* H_2O_2 einen theoretischen Energieverbrauch von 691 *Cal.* = rund 0,8 *KWh* an, so daß eine *KWh* theoretisch ungefähr 1250 *g* H_2O_2 zu liefern hätte. Das beste Verfahren des Großbetriebes begnügt sich jedoch mit weniger als 10% dieses theoretischen Wertes, und es bleibt der zukünftigen Forschung vorbehalten, diesen Prozentsatz zu erhöhen.

Aus Wasserdampf und Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, ist wenig versucht worden (A. F. KAHLBAUM, *D. R. P.* 197 023). Erfolgreiche Versuche unter hohem Druck sind nicht bekannt, obgleich die Reaktion $2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2$ mit einer Volumenverminderung um ein Drittel verläuft und somit durch hohen Druck begünstigt werden müßte (HAUSER, Dissertation, Berlin 1922). Die Oxydation des Wassers läßt sich erreichen, wenn man elektrolytisch erzeugtes Fluor mit Wasser in Reaktion bringt. Es bilden sich dabei Wasserstoffsuperoxyd und Flußsäure (FICHTER, BLADEGROEN, *Helv. chim. Acta* **10**, 549 [1927]).

Aus Wasserstoff und Sauerstoff. Weit zahlreicher sind die Versuche, durch diese Synthese Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten. Man arbeitet dabei im Knallgasgemisch, das natürlich den Nachteil der Explosivität hat. Das *D. R. P.* 461 635 der *I. G.* (W. FRANKENBURGER und CH. STEIGERWALD) arbeitet durch Bestrahlung mit einer Metalldampflampe in den Gasen, welche mit Metalldampf beladen sind, und schreibt eine Sauerstoffkonzentration von niedriger als 5% vor. Das *A. P.* 1 659 382 der *Du Pont* arbeitet ähnlich mit Quecksilber. Die thermische Vereinigung ist von

PEASE (*Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 5106 [1906]; **53**, 3188 [1931]) näher studiert worden. Bei 530°—550° erhält er ein Reaktionsprodukt, worin das Verhältnis $H_2O_2 : H_2O = 0,12$ bis 0,27 ist. HENCKEL & Co. und WEBER (*D. R. P.* 296357) ließen sich gewisse Katalysatoren, und L'AIR LIQUIDE die Anwendung von hohen Drucken (*F. P.* 667594) bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung schützen. Durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen haben DE HEMPTIENNE (Bull. Ac. Roy. Belge Scienc. **14**, 450 [1928]) und *I. G.* (*E. P.* 300282) Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Die Vereinigung von H_2 und O_2 vollzieht sich besonders günstig für die H_2O_2-Bildung, wenn man den während einer Elektrolyse an der Kathode entstehenden Wasserstoff benutzt und dieser im status nascendi in genügendem Überschuß Sauerstoff vorfindet (TRAUBE, Ber. der Preuß. Ak. Wissensch. **1887**, 1041; FOERSTER, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 354 [1921]). In einer Elektrolysierzelle mit Diaphragma wird schwach angesäuertes Wasser (1% H_2SO_4) zersetzt und dabei Sauerstoff an die Kathode geblasen, die aus amalgamiertem Golddraht besteht und mit 0,003 *Amp./cm*² belastet ist. Man kann auf diese Weise mit etwa 80% Stromausbeute eine 0,5%ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Infolge der schwachen Konzentration der Lösung scheint es geeignet zu sein (*D. R. P.* 302735, HENCKEL & Co.), den aktiven Sauerstoff in Form von Natriumperborat zu verwerten. Zu diesem Zwecke werden der Kathodenlösung Salze der Borsäure zugefügt. Als Kathode benutzt man in diesem Falle amalgamiertes Kupfer- oder Silberdrahtnetz. Die kathodische Stromdichte und die erhaltene Wasserstoffsuperoxydkonzentration können wesentlich vergrößert werden, wenn man den Sauerstoff unter hohem Druck einführt und so elektrolysiert (*D. R. P.* 266516, HENCKEL & Co.; FISCHER, PRIESZ, *B.* **46**, 698 [1913]). In diesem Falle kann bei sonst ähnlichen Bedingungen (Diaphragma, amalgamierte Goldkathode, 1%ige H_2SO_4-Lösung) eine 10fache Stromdichte 0,025—0,05 *Amp./cm*² angewandt, eine 90%ige Ausbeute und eine bis zu 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten werden. Die Spannung der Zelle ist 2 *V.* Man hätte somit pro 1000 *g* H_2O_2 einen Verbrauch von etwa 3,5 *kWh.* Dieses Verfahren würde viel Anreiz bieten, wenn seine apparative Seite nicht zu schwierig wäre; doch sind zahlreiche Verbesserungen und Varianten vorgeschlagen: an Stelle der amalgamierten Kathoden Kathodenmaterial aus *Ta, Wo, Ni* und Metallen der Platingruppe, auch Quecksilber (*D. R. P.* 273269 bzw. 279073, HENCKEL & Co.); ebenso Metalle mit glatt polierter Oberfläche, die in den angewandten Lösungen unangreifbar sind, wie V2A-Stahl in 1%iger HNO_3-Lösung, Silberdraht in 0,7%iger H_3PO_4-Lösung (*F. P.* 636330, *I. G.*). Anstatt die Kathode zu amalgamieren, kann man auch dem Elektrolyten Quecksilbersalze zusetzen (*E. P.* 316648, *I. G.*). Die Druckelektrolyse soll nach dem *D. R. P.* 488481 der *I. G.* vermieden werden können, indem die Lösungen lediglich unter Druck an Sauerstoff gesättigt werden und man dann ohne Druckanwendung elektrolysiert. Andererseits soll man die Elektrolyse unter Sauerstoffdruck ausführen, indem man auch an der Anode so arbeitet, daß Perverbindungen entstehen, d. h.: Diaphragma, Anode aus Platin mit 0,2 *Amp./cm*²; Kathode amalgamiertes Gold, 0,04 *Amp./cm*²; Anolyt saure Ammonsulfatlösung; Katholyt 0,5%ige H_2SO_4-Lösung. Wird der Strom dabei auch doppelt verwertet, so ist die Zellenspannung doch fast annähernd die doppelte (3,7 *V*). Die jüngsten Patente der *I. G.* weisen darauf hin, daß daran gearbeitet wird, das Verfahren möglichst kontinuierlich und als Kreislauf zu gestalten. Der Elektrolyt soll an der Kathode in dünner Schicht vorbeifließen (*D. R. P.* 464288); er wird dabei, ebenso wie die Quecksilberfläche der Kathode, ständig erneuert (*D. R. P.* 514172). Der Sauerstoffstrom wird automatisch auf seinen Wasserstoffgehalt geprüft (*F. P.* 596373) und soll auch bei der Konzentration bzw. Destillation des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds mitwirken (*D. R. P.* 485053). Das *F. P.* 696150 der *I. G.* gibt einige Einzelheiten über die Apparatur.

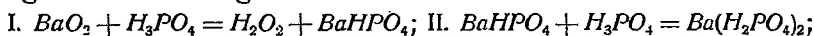
Nach dem *D. R. P.* 528461 von ELISABETH LUTHER liefert Kühlung auf —40° auch bei gewöhnlichem Drucke günstige Resultate. RIESENFELD und SOLOWJAN (*Ztschr.*

physikal. Chem., BODENSTEIN-Festband 405 [1931]) unterziehen einem näheren Studium die gleichzeitige Darstellung an Anode und Kathode in strömendem Elektrolyten.

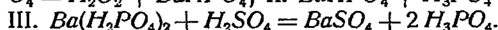
Technische Herstellung. Die Technik bedient sich zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd seiner indirekten Darstellung über Perverbindungen, u. zw. werden Bariumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Perschwefelsäure und ihre Salze benutzt.

Aus Bariumsuperoxyd. Das älteste Verfahren arbeitet über Bariumsuperoxyd und hat sich anlehnend an die Versuche von THÉNARD entwickelt. Ein Jahrhundert lang war es ausschlaggebend; doch seit etwa 10 Jahren ist es im Verschwinden begriffen. In Deutschland werden nur noch etwa 7% der Gesamtproduktion auf diese Weise hergestellt, ähnlich in den Vereinigten Staaten; noch geringer ist sein Anteil in Frankreich. England allein bleibt bis jetzt dieser Methode treu. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Zersetzung von Bariumsuperoxyd durch eine Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) unter Bildung eines unlöslichen Bariumsalzes. Damit beim Arbeiten mit H_2SO_4 das ausfallende $BaSO_4$ Teile des Bariumsuperoxyds nicht umhüllt, trägt man feuchtes Bariumsuperoxyd in etwa 20%ige H_2SO_4 unter gutem Rühren ein, bis die Lösung fast neutral ist. Man preßt vom $BaSO_4$ ab, wäscht aus und entfernt in der Lösung den letzten Rest H_2SO_4 mit Barytwasser. Man fügt der Aufschlußsäure geringe Mengen von Salzsäure zu, wodurch eine völlige Umsetzung des Bariumsuperoxyds erreicht wird. Die Apparatur besteht aus mit Blei ausgeschlagenen und mit guten Rührwerken versehenen Holzbottichen und aus Filterpressen mit hölzernem Rahmen. Man erhält somit einerseits eine etwa 3—6%ige H_2O_2-Lösung und andererseits Bariumsulfat (Blanc fixe), das aber zuweilen durch Beimengungen des technischen Bariumsuperoxyds etwas verunreinigt ist.

Ein völlig reines $BaSO_4$, das auch als Röntgenkontrastmittel Verwendung finden kann, erhält man neben H_2O_2 von 12—15 *Vol.-%* nach dem *D. R. P.* 435 900 von WEBER, ALCOOCK, LAPORTE LTD., Luton (vgl. auch *D. R. P.* 294 874, BARIUMOXYD G. M. B. H., Hönningen), unter Benutzung der Angaben von SCHWYZER (Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin 1931). Der Vorgang ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



$$\text{I. } BaO_2 + H_3PO_4 = H_2O_2 + BaHPO_4;\ \text{II. } BaHPO_4 + H_3PO_4 = Ba(H_2PO_4)_2;$$



$$\text{III. } Ba(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,H_3PO_4.$$

Es wird also aus den Ausgangsmaterialien neben H_2O_2 unlösliches $BaHPO_4$ gebildet. Dieses wird nach II in lösliches $Ba(H_2PO_4)_2$ verwandelt, wobei die Unreinigkeiten ungelöst bleiben. Aus der Lösung wird dann mit H_2SO_4 reines $BaSO_4$ ausgefällt unter gleichzeitiger Regenerierung der H_3PO_4. Die Umsetzung des feinst gemahlenen BaO_2 mit der 50%igen H_3PO_4 erfolgt bei 5°; das erhaltene sehr beständige H_2O_2 hat 12 *Vol.-%*, und der Verlust an H_3PO_4 beträgt etwa 2%.

Man kann zur Zersetzung des BaO_2 auch Salzsäure allein in so konzentrierter Form benutzen, daß sich Bariumchlorid ausscheidet (*D. R. P.* 403 253, RHENANIA CHEM. FABRIK). Salzsäure kann auch vollständig durch Salpetersäure ersetzt werden (*A. P.* 1 364 558). Phosphorsäure (*A. P.* 1 398 468), die zur Bildung des löslichen primären Salzes dient (*D. R. P.* 458 189, 458 190, BODENSTEIN), kann auch in Verbindung mit Flußsäure, die das lösliche primäre Salz zersetzt, angewandt werden. WOLFFENSTEIN (*B.* **43**, 278 [1908]) und *Merck* (*D. R. P.* 179 771, 179 826) benutzten Kohlendioxyd unter Druck für die Bariumsuperoxydzersetzung. Nach den *D. R. P.* 452 266, 465 763 von ASKENASY (s. auch *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **189**, 10 [1930]) steigt die Ausbeute durch hohen Druck und kurze Reaktionsdauer. Eine wesentliche Rolle bei der Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd spielt die physikalische und chemische Beschaffenheit des Bariumsuperoxydes. Das *D. R. P.* 378 609 empfiehlt mit CO_2 in Gegenwart von Ammonsalzen zu arbeiten.

Aus Natriumsuperoxyd, genau so wie aus Bariumperoxyd läßt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Säure aus Natriumperoxyd (Bd. VIII, 92) darstellen. Der

Vorteil gegenüber dem Bariumperoxydverfahren besteht in der Möglichkeit, höher *konz.* Lösungen zu erhalten. Da Natriumperoxyd aus metallischem Natrium und dieses durch Elektrolyse erhalten wird, so kommt, wenn auch indirekt, in diesem Falle ein Stromverbrauch für die Wasserstoffsuperoxyddarstellung in Anwendung. Er beträgt etwa 50 *kWh* pro 1000 *g* H_2O_2. Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, das Natrium in Form eines wertvollen Salzes zurückzugewinnen. So arbeitete in Frankreich jahrelang die SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHIMIE nach dem *D. R. P.* 132 090 (HULIN, SCHUMANN), nach welchem das Natriumperoxyd mit Flußsäure zersetzt und das Fluornatrium durch Zusatz von Aluminiumfluorid in Form von künstlichem Kryolith ausgefällt wurde. Ein anderes Verfahren besteht nach dem *D. R. P.* 253 284 (*Verein*) darin, daß das schwerlösliche saure Fluornatrium ausgeschieden wird.

In den Vereinigten Staaten dagegen besteht ein Verfahren, wonach das Natriumperoxyd mit Schwefelsäure zersetzt wird; das Natriumsulfat aber wird mit Alkohol ausgefällt, wodurch man höhere Konzentrationen an Wasserstoffsuperoxyd erreichen kann (*A. P.* 1 627 325).

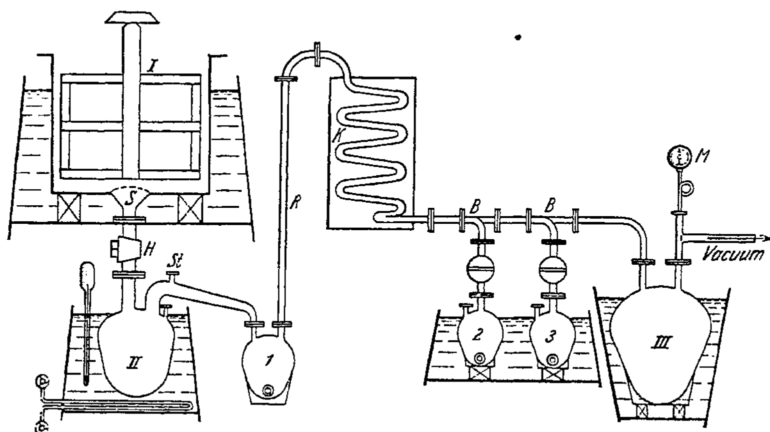


Abb. 126. Anlage zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd, 100 *Vol.-%*, nach SCHWYZER.

Kleine Betriebe benutzten ebenfalls Schwefelsäure, und die Umsetzung erfolgt nach SCHWYZER in der in Abb. 126 dargestellten Apparatur.

In das 600 *l* fassende Tongefäß *I*, das Tonröhren und Tonsieb besitzt und mit Platingaze überspannt ist, füllt man ein Gemisch von 400 *l* destilliertem Wasser und 115 *kg* reiner H_2SO_4, bringt die Säure durch gekühlte Sole auf 7° und streut mittels Schüttelapparats 100 *kg* Natriumsuperoxyd ein. Die Temperatur soll nicht über 10° steigen und die Lösung am Schluß noch sauer auf Kongo reagieren. Nach beendigter Umsetzung fügt man 45 *kg* wasserfreies Natriumsulfat hinzu, rührt noch 1ʰ und läßt die H_2O_2-Lösung durch den Hahn *H* nach der Destillierblase *II* abfließen. Hieraus wird sie bei 5—8 *mm* Druck und höchstens 35° destilliert. In *1* sammelt sich verdünntes H_2O_2; das Steigrohr *R* wirkt als Dephlegmator. Der Tonkühler *K*, die Vorlagen *2*, *3* für das H_2O_2 von etwa 35 *l* Inhalt und das Vakuumreservoir III sind durch kalte Sole gekühlt. Alle freistehenden Teile der Apparatur, auch die Rohre *B* für das Kondensat, sind mit Drahtnetz eingehüllt. Die Ausbeute beträgt 90—120 *kg* H_2O_2 30% = 100 *Vol.-%* und ist abhängig vom Vakuum und dem Gehalt des Natriumsuperoxydes. Ob es zweckmäßig ist, wie in Abb. 126 angegeben, das Destillationsgefäß *II* direkt mit dem Zersetzer *I* zu verbinden, erscheint zweifelhaft, desgleichen die angegebene Destillationstemperatur von 35° und die Kühlung der Gefäße *2*, *3*, *III* mit Sole.

Natriumperborat liefert mit Säuren ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd (*D. R. P.* 355 866, *Scheideanstalt*). Sämtliche genannten Verfahren, bei denen das erhaltene H_2O_2 nicht durch Destillation gereinigt wird, hinterlassen in der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mehr oder weniger Spuren der Ausgangsmaterialien, so z. B. fluorhaltige Verbindungen, die störend wirken können bei dem Bleichen von Seide oder Elfenbein.

Um ein reines Produkt zu erhalten, muß eine Destillation (s. auch die Arbeiten von WOLFFENSTEIN, S. 420) angewandt werden (s. Abb. 126), die so durchzuführen ist, daß man es im gleichen Arbeitsgang als hochkonzentrierte Lösung erhält. Mehrere bereits genannte Patente schreiben auch nach der Umsetzung eine anschließende Destillation vor (*D. R. P.* 464 353, SCHULZE). *Merck* hat als erster reines 30%iges Wasserstoffsuperoxyd technisch hergestellt und unter dem Namen

Perhydrol in den Handel gebracht. Die Ausbeute bei der Destillation hängt von der Reinheit der Ausgangsmaterialien und von der Apparatur ab. Die Lösungen werden vorerst entsprechend gereinigt. So wird Eisen durch Phosphorsäure oder lösliche Phosphate ausgefällt (*D. R. P.* 418321, RHENANIA, CHEMISCHE FABRIKEN). Wenn Salzsäure zugegen ist, wird sie in Natriumchlorid übergeführt. Für gutes Vakuum (15—30 *mm*) muß Sorge getragen werden, ebenso für regelmäßige Heizung und selbstverständlich für Abwesenheit von schädlichen Katalysatoren. Die Wasserstoffsuperoxyddämpfe verlassen das Gemisch gemeinsam mit dem Wasser und werden möglichst getrennt kondensiert. Für ein Vakuum von etwa 30 *mm* ist die Kondensationstemperatur der 30%igen Lösung 35°. Bei gut durchgeführter Destillation muß die Ausbeute annähernd 90—95% betragen. Die Apparatur hat im Anschluß an die Entwicklung der elektrolytischen Verfahren manche Anregung erhalten. Für die Heizung sind Tantaldrähte als elektrischer Widerstand (*D. R. P.* 441259) sowie direkte Anwendung von Wechselstrom vorgeschlagen worden (*D. R. P.* 374975), für die Kondensation Zinn- oder verzinnte Röhren (*A. P.* 1536213, ROESSLER, HASSLACHER Co.). Eine rationelle Destillation wird in den *D. R. P.* 482725 und 525923 des PEROXYD-WERKES SIESEL A.-G. beschrieben (s. auch *I. G., E. P.* 264535), deren Prinzip darin besteht, daß das verdünnte Wasserstoffsuperoxyd nur in dem Maße in den Reaktionsraum eingeführt wird, wie die Verdampfung und Destillation vor sich geht (Abb. 127).

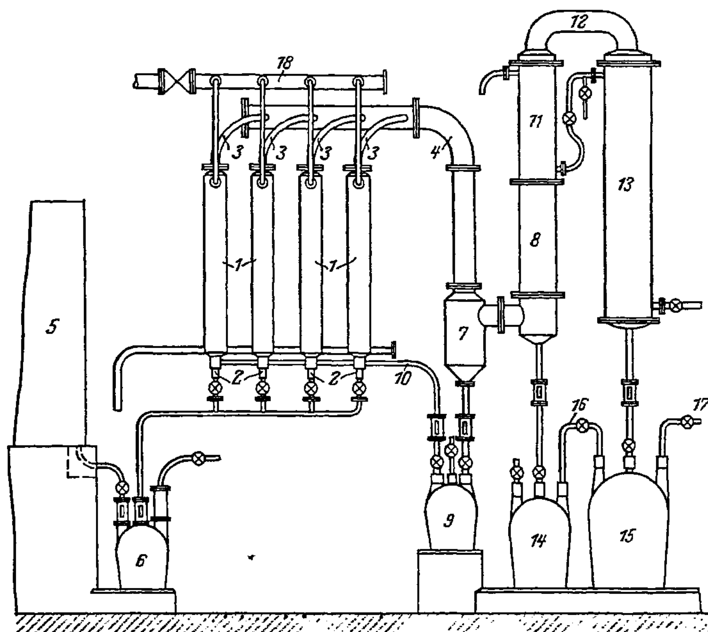
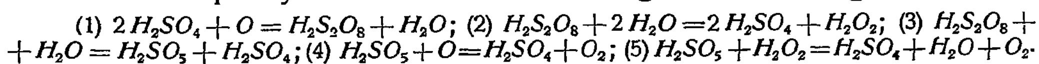


Abb. 127. Destillation für Wasserstoffsuperoxydlösungen nach dem *D. R. P.* 525923 der PEROXYD-WERKE SIESEL A.-G.

1 Verdampfer mit Heizmantel für Dampf; *2* Streudüsen für den Eintritt der verdünnten Lösung von H_2O_2; *3* Krümmer, welche die Dämpfe abführen; *4* Sammelrohr; *5* Vorratbehälter für verdünnte Lösungen von H_2O_2; *6* Druckautomat; *7* Säureabscheider; *8* RASCHIG-Kolonne; *9* Vorlage für abgeschiedene Säure; *10* Rückflußleitung von nicht verdampfter Lösung; *11* Kondensator; *12* Doppelkrümmer; *13* Wasserdampfkondensator; *14* Vorlage für *konz.* H_2O_2; *15* Vorlage für Wasser; *16* Verbindungsleitung für Vakuum; *17* Vakuumleitung; *18* Heizdampfsammelleitung.

Eine eigenartige Konzentrierung der 3%igen zu 30%iger Lösung bzw. der 30%igen zu etwa 90%iger Lösung kann durch Destillation mit Xylol bzw. Cymol erzielt werden, wobei das Wasser abgetrieben wird (HURD und PUTTERBAUGH, *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 950 [1930]; *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 3534).

Aus Perschwefelsäure. Während die von Peroxyden ausgehenden Verfahren stets ein Nebenprodukt ergeben, wird Wasserstoffsuperoxyd ohne jedes Nebenprodukt nach dem Verfahren über die Perschwefelsäure erzeugt (s. Bd. **VIII**, 337). Man erhält auf diesem Umwege als Endresultat die Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd. Der Prozeß ist aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

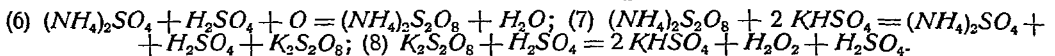


(1) $2\,H_2SO_4 + O = H_2S_2O_8 + H_2O$; (2) $H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2$; (3) $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$; (4) $H_2SO_5 + O = H_2SO_4 + O_2$; (5) $H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2$.

Gleichung 1 entspricht der Herstellung von Perschwefelsäure durch elektrolytische Oxydation an der Anode, Gleichung 2 der Zersetzung der Perschwefelsäure in der Wärme und unter Vakuum, wobei H_2O_2 entsteht, das abdestilliert. Beide Gleichungen bilden gemeinsam die zwei Phasen des Kreisprozesses. Die 3 folgenden Gleichungen sind Nebenreaktionen, die den Hauptvorgang und die Ausbeute zum Teil beeinträchtigen. Es entsteht nämlich CAROsche Säure (Gleichung 3) und umsomehr, je stärker die Lösung sauer ist. CAROsche Säure zersetzt sich leicht und zerstört dabei den anodischen Sauerstoff (Gleichung 4) bei der Elektrolyse und das Wasserstoffsuperoxyd bei der Destillation (Gleichung 5).

Das vorstehende Verfahren ist durch DR. TEICHNER und das *Consortium* in der 1908 errichteten FABRIK DER ÖSTERREICHISCHEN CHEMISCHEN WERKE, Weißenstein, Kärnten, in die Technik eingeführt worden (TEICHNER, *Chem.-Ztg.* 55, 402, 784, 876 [1931]; ZOTOS, *Chem.-Ztg.* **54**, 665, 686 [1930]). Die ÖSTERREICHISCHEN CHEMISCHEN WERKE verbesserten dann mit LÖWENSTEIN [1910] die Destillation der Perschwefelsäurelösungen durch Anwendung einer Rieselverdampfung und das Niederschlagen der H_2O_2-Dämpfe durch fraktionierte Kondensation.

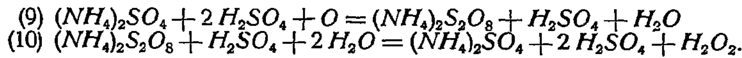
Aus Persulfaten. Inzwischen hatten PIETZSCH und ADOLF [1909] einen anderen Weg eingeschlagen. Es kommt ihnen das hervorragende Verdienst zu, die perschwefelsauren Salze für die Wasserstoffsuperoxydgewinnung herangezogen zu haben. Ihr Verfahren verläuft nach den Gleichungen:



$$(6)\ (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O = (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O;\ (7)\ (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,KHSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + K_2S_2O_8;\ (8)\ K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4.$$

Gleichung 6 ist die Elektrolyse einer Ammoniumbisulfatlösung, welche verhältnismäßig wenig sauer ist, so daß die störende CAROsche Säure fast nicht auftritt und die Stromausbeute fast nicht beeinträchtigt wird. Das gewonnene, sehr lösliche Ammonpersulfat wird durch Kaliumbisulfat als Kaliumpersulfat ausgefällt und so der Elektrolyt wieder regeneriert (Gleichung 7). Das Kaliumpersulfat gibt, mit Schwefelsäure versetzt und unter Vakuum erhitzt, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbisulfat. Ersteres destilliert ab, letzteres bleibt zurück. Perschwefelsäure tritt nur intermediär auf (Gleichung 8), so daß die schädliche Wirkung der CAROschen Säure auch bei der Destillation in diesem Verfahren sich weniger äußert. Das Verfahren stellt einen Kreisprozeß dar, der jedoch aus 3 Phasen besteht. Die erste Anlage ist in Höllriegelskreuth b. München von PIETZSCH und ADOLPH [1911] errichtet worden.

Vergleicht man die beiden letzten Verfahren, so liegt die Versuchung nahe, durch Elektrolyse Lösungen eines Persulfates herzustellen, sie dann aber, ohne ein festes Salz auszufällen, direkt ähnlich wie die der Perschwefelsäure zu destillieren. Dies ist mit hoher Ausbeute, trotz der ansehnlichen Zahl der in der Zwischenzeit erschienenen Patente, erst in letzter Zeit LÖWENSTEIN in Gemeinschaft mit der RIEDEL-DE HAEN A. G., Berlin, gelungen. Dieses dritte Verfahren entspricht den Gleichungen:



$$(9)\ (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + O = (NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O$$
$$(10)\ (NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Es vereinigt Vorteile der beiden ersten Verfahren, da es sich einerseits in einem Kreislauf von nur 2 Phasen abspielt und andererseits die hohe Stromausbeute besitzt (L. LÖWENSTEIN, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 784 [1928]; *Chem.-Ztg.* **53**, 821 [1929]). Die erste Fabrikationsanlage nach diesem Verfahren kam 1928 in Villers St. Sépulcre (Frankreich) bei der STÉ. D'ELECTRO-CHIMIE in Betrieb.

Durchführung der Elektrolyse. Die Herstellung von Perschwefelsäure und deren Salzen durch Elektrolyse ist in Bd. VIII, 327 besprochen (s. auch FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösung; GRUBE, Grundzüge der Elektrochemie; J. BILLITER, Technische Elektrochemie, Halle 1924). Die Ausführung der Perschwefelsäure-Elektrolyse ist schwieriger als die der Salze, da die Zerstörung der entstandenen Verbindungen wegen des besprochenen Auftretens der CAROschen Säure nicht allein an der Kathode, sondern auch an der Anode zu befürchten ist. Es besteht

Zusammenstellung der Patente bezüglich der H_2O_2-Gewinnung aus Perschwefelsäure und deren Salzen.

Patentnehmer	Patentnummer	Inhalt
Consortium	*D. R. P.* 195 351 [1905]	H_2O_2-Gewinnung aus Lösungen, die Persalze (Percarbonate, Perborate z. B.) enthalten, durch Ätherextraktion
	„ „ „ 199 958 [1905]	H_2O_2-Gewinnung durch Behandlung einer Perschwefelsäurelösung, die frei von Katalysatoren ist, in der Wärme
	„ „ „ 217 538 [1905]	Kontinuierlicher Kreisprozeß von Elektrolyse und Destillation der Perschwefelsäure, deren Lösungen periodisch durch einen sehr schwachen Strom gereinigt werden
	„ „ „ 217 539 [1905]	Destillation der Perschwefelsäurelösungen im Vakuum
	F. P. 358 806 [1905]	Zusammenfassung der vorstehenden Patente
URBASCH	*F. P.* 371 043 [1906]	Elektrolyse und darauffolgende Vakuumdestillation von Perschwefelsäurelösungen mit und ohne Salze in Lösung
PIETZSCH und ADOLPH	*D. R. P.* 241 702 [1909]	Gereinigte, feste perschwefelsaure Alkalisalze werden in der Wärme mit H_2SO_4 behandelt
	„ „ „ 243 366 [1909]	Gewinnung von Kaliumpersulfat aus Ammoniumpersulfat durch doppelte Umsetzung
	„ „ „ 256 148 [1910] *F. P.* 421 164 [1910]	Vakuumdestillation eines Gemisches von Kaliumpersulfat und H_2SO_4
ELEKTRO-CHEMISCHE WERKE, Dr. ADOLPH & PIETZSCH	*D. R. P.* 293 087 [1912]	Einführung von Wasserdampf in ein Gemisch von Kaliumpersulfat und H_2SO_4 zwecks Destillation
ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE und LÖWENSTEIN	*D. R. P.* 249 893 [1910]	Destillation von Perschwefelsäurelösung in dünner Schicht an der Innenwand von Röhren, die von außen über die Destillationstemperatur erhitzt werden (s. Z.)
L. LÖWENSTEIN	*A. P.* 1 013 791 [1912]	entspricht *D. R. P.* 249 893
A. HEMPEL	*F. P.* 445 096 [1911] „ „ 17 505 [1911]	Destillation von Perschwefelsäurelösung in Röhren, wobei sofort nach Entstehung die Dämpfe durch Stutzen entfernt werden
PATEK	*A. P.* 1 234 380 [1914]	Kreisprozeß unter Anwendung von saurer Ammonsulfatlösung zur Elektrolyse und folgender Destillation
DAVID LEVIN	*A. P.* 1 299 485 [1916]	Verfahren mit Natriumbisulfatlösungen, die periodisch gereinigt werden
DAVID LEVIN und L. MOLIN	*A. P.* 1 323 075 [1916]	Verdampfung von Perschwefelsäure- und Persulfatlösungen in Röhren aus beständigen Metallen
WOODLAND und PATEK	*E. P.* 186 840 [1921]	Destillation der Lösung in dünner Schicht in Berührung der hocherhitzten Oberfläche einer Flüssigkeit (H_2SO_4) oder eines geschmolzenen Salzes ($NaHSO_4$)
ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE	*E. P.* 265 141 [1926]	Perschwefelsäure und ihre Salze werden erhalten, wenn man z. B. eine Lösung, die 500 *g* H_2SO_4 in 1 *l* enthält, in einer Diaphragmazelle mit *Pt*-Anode und *Pb*-Kathode bei 20—21° mit einem Strom mehr als 200 *Amp.* elektrolysiert
Scheideanstalt	*D. R. P.* 504 498 [1925]	Ein rundes Reaktionsgefäß mit Röhren, in dem die flüssige Reaktionskomponente unter der Wirkung der Zentrifugalkraft bis zu dessen Rand hochgetrieben und das Reaktionsprodukt abgeführt wird
RIEDEL-DE HAËN A. G.	*D. R. P.* 510 064 [1924] *E. P.* 287 281 [1926]	Destillation aus Lösungen, die in geheizten Rohren von unten nach oben durchgesaugt werden
Erfinder: L. LÖWENSTEIN	*F. P.* 634 195 [1926]	wie oben; auf jedes *Mol.* gelösten Salzes kommt mehr als 1 *Mol.* Schwefelsäure

Patentnehmer	Patentnummer	Inhalt
RIEDEL-DE HAËN A. G.	*E. P.* 287 281 [1926]	wie *D. R. P.* 510 064
ÖSTERR. CHEMISCHE WERKE	*E. P.* 283 755 [1927] *F. P.* 657 188 [1928]	Zur Destillation Verwendung von engen Röhren, bei denen die mit der erhitzten Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile aus *Pb*- oder säurebeständigem Eisen und die mit den Dämpfen in Berührung kommenden Teile aus keramischem Material bestehen. Die zu destillierende Lösung und die H_2O_2-Dämpfe strömen in gleicher Richtung
Scheideanstalt	*F. P.* 687 143 [1929] *E. P.* 330 255 [1930]	Destillation in einem Rohr von mehr als 10 *m* Länge, besonders in Schlangenform, aus Blei, welches von den Dämpfen und der Flüssigkeit in gleicher Richtung durchströmt wird, wobei das Vakuum die Flüssigkeit einsaugt
RIEDEL-DE HAËN A. G.	*E. P.* 354 520 [1930]	Zerstäubung der Perschwefelsäure oder Persulfatlösungen durch Wasserdampf in geheizten Röhren zwecks Destillation
I. G.	*E. P.* 295 137 [1927]	Verwendung von Apparaten aus *Ag* oder unedlen Massen oder Legierungen, die frei von *Hg* sind, in hochpoliertem Zustande

eine Maximalkonzentration von Perschwefelsäure, über die hinaus die Ausbeute rasch fällt. Notwendig ist es, ein hohes Anodenpotential zu haben, was durch Anwendung von Platinanoden erreicht wird. Anoden aus anderem Material, z. B. aus Bleisuperoxyd oder Manganoxyd, wie sie vorgeschlagen wurden, haben sich nicht bewährt. Das Platin wird an der Anode mit Strom hoch belastet. Man übersteigt jedoch nicht den Wert von ungefähr 1,0 *Amp./cm*^{2}. Die Kathoden bestehen aus Blei und zur Herstellung der Persulfate auch aus Graphit. Auch andere Metalle mit niedriger Wasserstoffüberspannung, z. B. Aluminium, Zinn, Gold (SIEMENS & HALSKE, *F. P.* 603 043) u. s. w., sind empfohlen worden. Um die kathodische Reduktion zu vermeiden, kann hohe kathodische Stromdichte, die die an der Anode angewandte zum mindesten übersteigt, benutzt werden. Jedoch wächst die Spannung dabei so beträchtlich, daß ein Diaphragma nicht unvorteilhafter erscheint. Für Perschwefelsäure werden Diaphragmen aus Tonmasse, für die Persulfate auch solche aus Asbestschnur benutzt (*D. R. P.* 257 276, PIETSCH und ADOLPH). In neutraler Lösung kann man ohne Diaphragma auskommen; doch ist neutrale Lösung unzulässig, wenn man im Kreisprozeß arbeiten will. Die technisch angewandten Bäder aus säurebeständigen Materialien, meist Steinzeug, sind für Stromstärken von etwa 500 *Amp.* bestimmt. Von großer Bedeutung ist eine gute Kühlung. Bei der Persulfatelektrolyse begnügt man sich mit Zimmertemperatur, da bei niedriger Temperatur die Spannung rasch zunimmt. Für Perschwefelsäure muß aber bis zu 10° gekühlt werden; auch Kühlung der Anode soll in diesem Falle günstig wirken. Wesentlich ist, daß die Konzentration der Perschwefelsäure möglichst rasch steigt, so daß die CAROsche Säure keine Zeit findet, sich zu bilden. Dies wird erreicht durch geringes Elektrolytvolumen pro angewandtem Strom; so kann z. B. Perschwefelsäure mit 200 *Amp./l* erhalten werden. Für die Anfangskonzentration gilt der Befund von ELBS und SCHÖNHERR, nach welchem Säure mittlerer Konzentration, etwa 45–50%, am günstigsten ist. Bei Herstellung der Perschwefelsäure wird möglichst hohe Konzentration bei noch verhältnismäßig guter Ausbeute angestrebt, bei der der Persulfate bleibt man tunlichst unter der Löslichkeit der entsprechenden Salze. In akt. Sauerstoff ausgedrückt, erhält man Lösungen für Perschwefelsäure von 30 *g*, für Ammonpersulfat von 20 *g* und in Gegenwart von Kaliumpersulfat von 10 *g* akt. Sauerstoff pro *l*. Die Stromausbeute bei der Perschwefelsäuredarstellung beträgt 60–70%, für Ammonpersulfat 85–95%. Die Zellenspannung ist im ersten Falle 6–7 *V*, im zweiten 5–6 *V*.

Destillation. Im ersten und dritten der beschriebenen Verfahren gelangt der Elektrolyt direkt zur Destillation, während er im zweiten Verfahren zur doppelten Umsetzung kommt. Die berechnete Menge festen Kaliumsulfats wird unter gutem Rühren zugefügt, dann die Lösung von ausgeschiedenem Kaliumpersulfat abfiltriert und die Lauge von $(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$ wieder zur Elektrolyse zurückgegeben. Das Kaliumpersulfat wird abgeschleudert und geht nach Zusatz von H_2SO_4 zur Destillation. Die in den wissenschaftlichen Arbeiten erwähnte mehrmalige Umkrystallisation würde im Großbetrieb zu kostspielig sein, und es muß daher so gearbeitet werden, daß dies nicht nötig ist. Das Kaliumpersulfat kommt in eine Retorte aus Steinzeug, wo es nur mit so viel Schwefelsäure vom *spez. Gew.* etwa 1,5 versetzt wird, daß die oberen

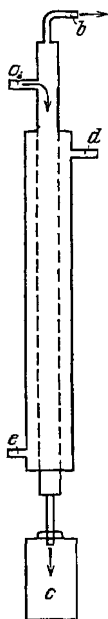


Abb. 128. Apparat zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Perschwefelsäure nach *D. R. P.* 249 893 der Österr. Chemischen Werke A. G. und Dr. L. Löwenstein, Wien.

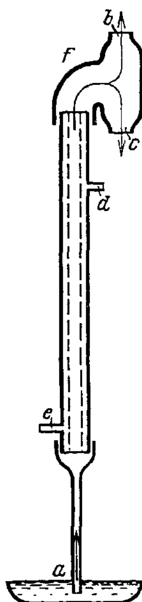


Abb. 129. Apparat zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Perschwefelsäure nach *D. R. P.* 520 064 von der Riedel-De Haën A. G., Berlin (Erfinder: L. Löwenstein).

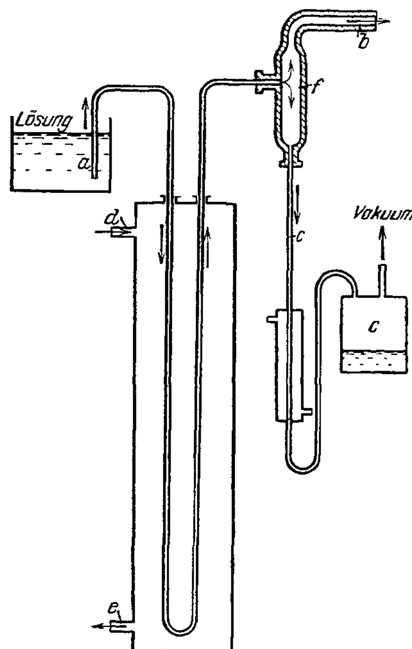


Abb. 130. Apparat zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Perschwefelsäure nach *F. P.* 657 188 der Österr. Chemischen Werke A. G.

Schichten des Salzes im Destillationsgefäß in einen Brei übergehen. Man erzeugt stark verminderten Druck und läßt Wasserdampf auf den Brei einwirken. Steigt die Reaktionstemperatur auf 75—80°, so genügt es, langsam einen Dampfstrom einzuleiten, der mit Hilfe der Reaktionswärme die erforderliche Temperatur von 70—75° aufrechterhält.

Im Falle der direkten Destillation von Lösungen der Perschwefelsäure ebenso wie der von Ammonpersulfat mit H_2SO_4 bedient man sich der Röhrenverdampfer. Für Perschwefelsäure müssen Röhren aus keramischem Material angewandt werden; dagegen kommen für die nicht so sauren Lösungen des Ammonpersulfats Blei oder sonstige säurebeständige Metalle in Betracht. Nach dem älteren Verfahren (Abb. 128) fließt die Lösung bei *a* in dünner Schicht die überhitzte Wandung herab, und die entwickelten Dämpfe von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd werden nach oben, bei *b*, abgesaugt. Die gebildete H_2SO_4 sammelt sich im Gefäß *c*; der Heizdampf tritt bei *d* ein und bei *e* aus.

In dem neuen Verfahren des *D. R. P.* 520 064 [1924] der Riedel-De Haën A. G. mit Löwenstein (Abb. 129) wird die Lösung bei *a* durch das Vakuum eingesaugt,

und ein Gemisch von Flüssigkeit und Dampf gelangt in ein Gefäß *f* aus Steinzeug oder Glas, wo die Dämpfe von der Flüssigkeit getrennt werden. Die Flüssigkeit fließt nach *c* ab, und die Dämpfe, die bei *b* austreten, gelangen zur Kondensation. Die ganze Reihe der in den letzten Jahren genommenen Patente bezieht sich auch ausschließlich auf diese wichtige Frage der Zersetzung von Perschwefelsäure bzw. Ammoniumpersulfat enthaltenden Lösungen. Doch sind die eigentlichen Unterschiede zwischen den vorgeschlagenen Anordnungen und den bereits bestehenden Patenten nicht zwangsläufig zu ersehen (s. *F. P.* 657 188 [1928] der ÖSTERR. CHEMISCHEN WERKE; Abb. 130).

Das Problem der Kondensation von möglichst hochkonzentrierten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd ist in allen 3 Verfahren das gleiche. Die kondensierten Dämpfe dürfen keine Spuren von Elektrolyt oder Säure mitreißen. Die Apparatur an sich unterscheidet sich wenig von der für die Destillation von Wasserstoffsuperoxyd aus verdünnter Lösung angewandten (s. Abb. 126). Die Temperatur der Rektifikationskolonne hängt vom Vakuum ab, das vorteilhaft möglichst hoch sein soll. Das Kaliumpersulfat ist das Ausgangsmaterial, welches bei der Verarbeitung mit H_2SO_4 aktive Dämpfe liefert, die am reichsten an Wasserstoffsuperoxyd sind. Die Ausmaße der Rektifizierkolonnen sind infolgedessen bei den anderen Verfahren größer als bei diesem.

Reinigung der Rückstände. Die nach der Destillation des H_2O_2 verbleibenden Produkte bedürfen einer Behandlung, bevor sie wieder in den Kreislauf treten. Die Perschwefelsäure wird auf die entsprechende Dichte eingestellt und nötigenfalls einer Reinigung unterworfen. Die saure Ammonsulfatlösung kann des öfteren verwendet werden, und ihre Reinigung von Eisen mittels $K_4Fe(CN)_6$ ist infolge des geringen Prozentsatzes an Säure nicht schwierig. Beim Umsetzungsverfahren bleibt in der Retorte Kaliumbisulfat, das von der gebildeten H_2SO_4 abgeschleudert und zur weiteren Umsetzung fertiggestellt wird. Auch die Schwefelsäure kann wieder benutzt werden, indem man sie von Zeit zu Zeit reinigt.

Die Ausbeuten bei der Destillation sind für Perschwefelsäure etwa 70–80%, bei dem Persulfatverfahren 80–90%. Die Gesamtausbeute von Elektrolyse und Destillation errechnet sich im ersten Falle zu ungefähr 50% und in den beiden anderen Fällen zu ungefähr 70–75%. Der Energieverbrauch für 1000 *g* H_2O_2 (100%ig) ist über die Perschwefelsäure ungefähr 20 und über die Persulfate ungefähr 15 *kWh*. Nach diesen 3 elektrolytischen Verfahren werden mehr als 80% der Weltproduktion an Wasserstoffsuperoxyd hergestellt, die etwa 4000 *t* (*Chemische Ind.* **1929**, 2) betragen dürfte.

Nach dem Weißensteiner Verfahren arbeiten die Fabriken in Weißenstein (Österreich), Rheinfelden (Deutschland), Niagara Falls (Vereinigte Staaten). Eine vierte Fabrik soll in Frankreich im Bau begriffen sein. Nach PIETZSCH und ADOLPH arbeiten: ELEKTROCHEMISCHE WERKE in Höllriegelskreuth, HENKEL & CIE., Düsseldorf, sowie die Fabriken in Aarau (Schweiz), AQUA OSSIGENATA, Mailand, Buffalo (Vereinigte Staaten); nach LÖWENSTEIN-RIEDEL arbeiten Fabriken in Kufstein, Villers St. Sépulcre, Lyon, in Belgien und Polen.

Haltbarkeit. Reines Wasserstoffsuperoxyd ist in weiten Grenzen haltbar. Auch bei erhöhter Temperatur merkt man in rein dargestelltem Wasserstoffsuperoxyd keine merkliche Zersetzung. Das elektrolytisch gewonnene 30%ige Produkt kann 3^h auf 75^0 erhitzt werden, ohne daß auch nur $^1/_2$% H_2O_2 verlorengeht. Ist das Produkt dagegen nicht vollkommen rein, so zersetzt es sich, rascher im Sonnenlicht und bei erhöhter Temperatur. Über die Zersetzung von 60%igem Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Staub s. AGDE und ALBERTI, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1033, und L. LÖWENSTEIN, ebenda **1926**, 1534. Die außerordentlich große Zahl von Stoffen, die vorgeschlagen wurden, um die Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds zu erhöhen, erklärt sich daraus, daß die Stabilisatoren in jedem Falle eine spezifische

Wirkung gegenüber den vorhandenen Verunreinigungen haben. Da Wasserstoffsuperoxyd eine sehr schwache Säure ist, wird seine Dissoziation in Lösung durch Säuren zurückgedrängt, und es ist so beständiger in saurer Lösung. Als Stabilisatoren in diesem Sinne wirken: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure, Oxalsäure, Harnsäure, Barbitursäure, Salicylsäure (*Merck*, *D. R. P.* 203 019, 216 263); Gerbsäure (ARNDTS, *D. R. P.* 196 370). Es handelt sich hierbei um Zusätze von Mengen von etwa 0,1%. Auch gewisse Salze und Ester wirken in stabilisierender Weise. Zu nennen ist besonders das viel benutzte Natriumbenzoat sowie Acetamid, Phthalimid, Phenylharnstoff (HENRICI, *D. R. P.* 174 190), Acylester der Aminooxycarbonsäure (*Merck*, *D. R. P.* 275 499), p-Acetylaminophenol (SCHLAUQK, *D. R. P.* 242 324), Guajacol, Resorcin (*D. R. P.* 299 247). Andere Stabilisatoren gehören zu der Klasse der bekannten Katalysatorgifte, wie z. B.: Anilin als 0,2%-Zusatz (*D. R. P.* 318 220), Acetanilid, Acetyl-p-phenetidin (ARNDTS, *D. R. P.* 196 370). Auch Substanzen, die sonst als Schutzkolloide angewandt werden, üben auf Wasserstoffsuperoxyd eine stabilisierende Wirkung aus: Seife in Mengen von 0,2% (*Scheideanstalt*, *D. R. P.* 263 650); Tonerde (*Scheideanstalt*, *D. R. P.* 263 243); Stärke, Tragant, Agar-Agar (M. A. QUEISSNER, *D. R. P.* 196 700, 196 701); Traubenzucker (*D. R. P.* 318 135); Proteine und Proteinlösungen, wie Leim, Gelatine, Casein u. s. w. (*E. P.* 305 472, 668 822); lecithinhaltige Emulsionen (*D. R. P.* 509 702). Besonders wirksam erscheinen die primären und sekundären Salze der Phosphorsäure, welche mit Wasserstoffsuperoxyd Komplexe bilden (HUSAIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **177**, 215 [1929]). Eine richtige Vereinigung von 2 Stabilisatoren erhöht deren spezifisches Vermögen, so z. B. Salicylsäure mit Pyrophosphat (*D. R. P.* 321 616). Als sehr günstig wird Methyl-p-oxybenzoat (Nipagin, Bd. **II**, 244) gefunden (TELLERA, Bull. chim. pharm. **68**, 773 [1930]; *Pharmaz. Zentralhalle* **70**, 27; **74**, 1670). Für die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd war es wichtig, Stabilisatoren zu finden, die in alkalischer Lösung seinen Sauerstoff zurückhalten. Das *Ö. P.* 88372 empfiehlt für diesen Zweck Magnesiumsilicat, das *A. P.* 1 758 920 Natriumpyrophosphat mit Wasserglas.

Der Transport von Wasserstoffsuperoxyd ist durch die Erhöhung seiner Haltbarkeit sowie seiner Konzentration einfacher und billiger geworden. Die üblichen Behälter sind aus Glas, dabei ev. mit einem Sicherheitsverschluß versehen. Auf diese Weise wird Wasserstoffsuperoxyd auch in den fernen Osten und in die Tropenländer versandt. Metalle, die sich als Gefäßmaterial oder überhaupt zu Manipulationen mit Wasserstoffsuperoxyd eignen, sind solche, die auf Wasserstoffsuperoxyd keine Wirkung haben, u. zw. Aluminium und seine Legierungen (ELEKTROCHEM. WERKE, München, *D. R. P.* 515 596), aus denen in den Vereinigten Staaten sogar Kesselwagen mit 35 *t* Ladefähigkeit für H_2O_2-Transport gebaut werden (BUFFALO ELECTRO CHEMICAL CO.); Chromnickelstahl, wie KRUPPscher V2A-Stahl (SCHMIDT, *D. R. P.* 439 834), in besonderen Fällen Tantal (CHEM. FABRIK WEISZENSTEIN, *E. P.* 184 153); auch emaillierte Metalle (*F. P.* 695 498, *I. G.*). Wasserstoffsuperoxyd wird außerdem als Verbindung mit festen Körpern, die es bei der Auflösung in Wasser direkt liefern können, in den Handel gebracht. Als solche ist diejenige mit Harnstoff besonders bekannt, die, entsprechend stabilisiert, unter den Namen: Ortizon, Perhydrit oder Hyperol vielfach Anwendung findet (BOER, *Chemie et Industrie* **44**, 137 [1926]; s. auch CHEM. FABRIK G. RICHTER, *D. R. P.* 259 826, 281 083; *Bayer*, *D. R. P.* 293 125, 294 735; *Merck*, *D. R. P.* 303 680, Bd. **VIII**, 323; CHEMISCHE WERKE VORM. DR. HEINRICH BYK, *D. R. P.* 291490). *I. G.* beschreibt im *F. P.* 692 026 ein Herstellungsverfahren dieser Verbindung aus gasförmiges H_2O_2 enthaltenden Dämpfen aus Harnstoff. Auch entwässerte Perborate, mit sauer reagierenden Körpern gemischt, können beim Auflösen in Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickeln (*D. R. P.* 243 368, 245 221, 247 988, 250 522).

Die ***Verwendung*** des Wasserstoffsuperoxyds ist sehr vielseitig und ist in ständigem Wachsen begriffen (ADOLPH, *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 146 [1930]). Seine Hauptanwendung in der Technik findet es in der Bleiche von Wolle, Filz, Seide,

Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Kunstseide, Stroh, Roßhaar, Häuten und Pelzen, Federn, Schwämmen, Horn, Knochen, Perlmutter, Elfenbein, Leim, Gelatine, Ölen und Fetten, außerdem für Entfärbung von Haaren, Sterilisation und Desinfektion. Bis auf wenige Ausnahmefälle wird es hierbei in einer Konzentration von 0,3–1% in schwach alkalischer Lösung unter Zusatz von Ammoniak, Borax oder Wasserglas in Gegenwart von Phosphaten und Silicaten als Stabilisatoren verwandt. Bei der Behandlung der Wolle hat Wasserstoffsuperoxyd den Vorteil, den Farbstoff endgültig zu zerstören und ein beständigeres Weiß zu liefern, so daß ein Nachgilben, wie es bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln eintritt, nicht zu befürchten ist (NAST, *Melliands Textilber.* **10**, 714 [1930]). Für Leinen ersetzt es die Rasenbleiche und wird in Kombination mit einer Chlorbehandlung angewandt. Die Konzentration der Beuchlaugen und Chlorbäder kann in diesem Falle herabgesetzt werden, wodurch die Faser geschützt wird. Seine Wirkung als Antichlor kommt ihm dabei auch zugute (LETZNER, *Ztschr. f. ges. Textilind.* **26**, 107 [1923]). Beim Bleichen von Baumwolle kann es sich trotz seines verhältnismäßig hohen Preises dem Chlor gegenüber behaupten, da es Vorteile bietet, indem das Beuchen in Fortfall kommt und der Gewichtsverlust der behandelten Ware verringert wird (KOLLMANN, *Melliands Textilber.* **12**, 637 [1931]). Durch Anwendung von Stabilisatoren und entsprechender Auskleidung kann es neuerdings auch in den üblichen Eisenbehältern verwendet werden (KAUFFMANN, ebenda **11**, 372 [1930]). Pelzwaren, die besonderer Schonung bedürfen, sollen in Wasserstoffsuperoxyddämpfen behandelt werden. Beim Bleichen von Fetten und Ölen wendet man das höchst konzentrierte, handelsübliche 60%ige Produkt an, um möglichst wenig Wasser einzuführen (HASSEL, *Seifensieder-Ztg.* **56**, 325 [1929]). Bei der Strohbleiche wird es fast ausschließlich benutzt und ersetzt das seit langem hierfür gebrauchte Natriumsuperoxyd. Seine Wirkung für die Intensivierung des photographischen Bildes ist studiert worden (WIGHTMANN und QUINN, Journ. Frankl. Inst. **203**, 261 [1930]). Wegen seiner keimtötenden Wirkung wird es auch zur Konservierung von Milch und Lebensmitteln herangezogen, z. B. von frischen Seefischen (DREESSEN, *D. R. P.* 506597) und von Fleischkonserven (*D. R. P.* 309180). Die weite Verbreitung, die es für pharmazeutische Zwecke genießt, ist bekannt, erwähnt sei auch das Entfernen von Blutflecken mittels H_2O_2.

Analytisches. Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds dient am besten die gelbe bis rotgelbe Färbung, die es mit Titanylsulfatlösung gibt. Auch Lösungen von Chromsäure, Cerium- und Vanadiumsalzen geben charakteristische Färbungen (MEYER und PAWLETTA, *Ztschr. analyt. Chem.* **69**, 15 [1926]; s. auch QUARTAROLI, *Gazz. Chim. Ital.* **55**, 269 [1925]). Zu seiner quantitativen Bestimmung dient am besten die oxydimetrische Methode mit Kaliumpermanganat. Sind organische Substanzen gegenwärtig, die mit diesem reagieren, wie Glycerin, Salicylsäure u. ä., so benutzt man unterschwefligsaures Natrium, sonst auch Jodkalium (LANG, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **142**, 229 [1925]). Von KNECHT und HIPPERT (*B.* **28**, 3324 [1905]) ist eine Methode vorgeschlagen worden, die sich auf die Benutzung von Titanochlorid stützt; eine bromometrische von MANCHOT (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **40**, 139 [1925]); eine oxydimetrische (BRADLEY, CORBIN, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 240 [1926]); eine manometrische (FUSITA, KODAMA, *Biochem. Ztschr.* **15**, 232 [1931]); eine elektrotitrimetrische, die auch neben Perschwefelsäure und CAROscher Säure anwendbar ist (ERICH MULLER und G. HOLDER, *Ztschr. analyt. Chem.* **84**, 410 [1931]).

Literatur: GIRSEWALD, Anorganische Peroxyde und Persalze. – Handbuch der technischen Elektrochemie. Hrsg. v. Engelhardt, Beitrag von LÖWENSTEIN (im Erscheinen). – *Bräuer d'Ans*, Fortschritte in der anorganischen Großindustrie. – BILLITER, Technische Elektrochemie. Halle. *V. Makow.*

Weichmachungsmittel s. Bd. VII, 377.

Wein ist ein aus dem Safte von zuckerhaltigen Früchten (oder anderen Pflanzenteilen) gewonnenes Getränk mit einem Alkoholgehalt von etwa 30–180, im Mittel etwa 70–120 *g/l*. Der Alkohol ist dabei entweder ganz oder teilweise durch Vergärung von ursprünglich in dem Safte vorhandenem oder von absichtlich zugesetztem Zucker entstanden, oder er ist als solcher teilweise oder ganz dem Safte zugesetzt worden. Der Säuregehalt schwankt etwa zwischen 2 und 15 *g/l* titrierbarer Säure, ausgedrückt als Weinsäure; im Mittel beträgt er etwa 5–8 *g/l*.

Als Ausgangsstoffe für die Weinbereitung dienen hauptsächlich Früchte, wie Weintrauben, Äpfel, Birnen, Johannis-, Stachel-, Him-, Brom-, Heidel-, Ebereschen-, Fliederbeeren, Kirschen, Pflaumen, Orangen, Feigen u. a., vereinzelt auch Pflanzensäfte, wie der Saft der Rhabarberstengel (Rhabarberwein), Saft der Palme (Palmwein) und der Agave (Pulque). Getränke, die aus stärkehaltigen Urstoffen hergestellt werden, bezeichnet man zweckmäßig nicht als Wein, obwohl man fälschlicherweise manchmal auch von Reiswein und Maltonweinen (aus Malz bereitet) spricht.

Unter Wein schlechthin versteht man das Erzeugnis aus Weintrauben; die anderen Weine werden nach dem Urstoffe ausdrücklich benannt: Obstwein z. B. Äpfelwein; Beerenwein z. B. Johannisbeerwein. Rechtlich ist in Deutschland Wein das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der frischen Weintraube hergestellte Getränk. Obst- und Beerenweine werden als weinähnliche Getränke bezeichnet.

Außer durch den Urstoff wird das Wesen des Weines entscheidend bestimmt durch die bei seiner Herstellung eintretenden biologischen und chemischen Vorgänge und die Behandlungsmaßnahmen chemischer und physikalischer Art, die unter dem Namen Kellerbehandlung zusammengefaßt werden.

Geschichtliches. Bereits für das Tertiär ist in ganz Europa von Italien bis Grönland das Vorhandensein der Rebe nachgewiesen. Durch diluviale und spätneolithische Funde ist das Vorkommen der Stammrebe unserer heutigen Form ebenfalls für Südwesteuropa sichergestellt. Ist so die ältere Ansicht, der Weinstock sei zu uns vom Osten her gekommen, als falsch erkannt, so darf doch als sicher gelten, daß wenigstens der Weinbau vom Osten nach dem Westen verbreitet worden ist. Entweder die Semiten oder die Indogermanen haben zuerst Weinbau getrieben.

Von Asien gelangte der Weinbau spätestens um die Mitte des zweiten Jahrtausends v. Chr. nach Griechenland. Strittig ist, ob er von hier nach Italien und ebenso nach Massalia (Marseille) gelangte, oder ob die Römer ihn selbständig erfunden haben. Sicher haben ihn die Römer nach Spanien, nach Gallien und schließlich nach Deutschland an den Rhein verpflanzt. Er breitete sich vom 10. Jahrhundert an über ganz Mittel- und Norddeutschland aus, bis er hier durch den Dreißigjährigen Krieg fast vollständig wieder verschwand. Seit Ausgang des 17. Jahrhunderts ist er fast ausschließlich auf die klimatisch begünstigten Gebiete am Rhein und dessen Nebenflüsse beschränkt.

In Europa treibt außerdem Weinbau: Frankreich, Spanien und Portugal, Italien, die Schweiz, Österreich, Ungarn, die Balkanländer und Rußland in der Krim. In der Neuzeit hat er sich hauptsächlich ausgebreitet in Afrika, Amerika und Australien, so besonders in Algier, im Kapland, in Californien und in Argentinien, während er in Asien (hauptsächlich Kleinasien) über seine alten und ursprünglichen Verbreitungsgebiete kaum hinausgelangt ist.

Der Weinbau der Neuzeit. In der Zeit von 1750—1850 hatte sich der Weinbau in Europa günstig entwickelt, bis durch die Einführung amerikanischer Reben verheerende Krankheiten eingeschleppt wurden, die den ganzen Weinbau der alten Welt mit katastrophaler Gewalt zu vernichten drohten. Kaum hatte man dann gelernt, das Oidium durch Bestäuben mit feingemahlenem Schwefel und die Peronospora durch Bespritzen mit Kupfer-Kalk-Brühen zu bekämpfen, als die Reblaus ihren verheerenden Zug durch ganz Europa, Afrika und Asien begann. Alle Bekämpfungsversuche der Laus erwiesen sich als erfolglos; erst in der Veredlung, d. h. der Pfropfung, der edlen Europäerrebe auf die an die Reblaus angepaßte, aber für die Weinbereitung ungeeignete Amerikanerrebe fand man einen Weg, den alten Weinbau zu erhalten. Unermeßliche volkswirtschaftliche Werte sind im Kampfe gegen diese Krankheiten verlorengegangen und gehen noch verloren. In Deutschland ist es bis in die neueste Zeit möglich gewesen, durch Vernichtung sämtlicher reblausverdächtiger Stöcke der drohenden Gefahr Herr zu werden. Das verheerende Auftreten des Heu- und Sauerwurms, eines einheimischen Schädlings, sucht man neuerdings durch Bespritzung der Trauben mit Nicotin- oder Arsenbrühen zu bekämpfen (s. Schädlingsbekämpfung, Bd. IX, 119). Durch die notwendigen vielfachen Bekämpfungsarbeiten wirft der Weinbau nur noch unter günstigen wirtschaftlichen Verhältnissen und bei intensivstem Betriebe eine Rente ab.

Rebsorten. Die Zahl der Rebsorten, fast durchwegs Varietäten der Vitis vinifera, ist außerordentlich groß und wird durch bewußte Kreuzung jährlich noch vermehrt. Ihre Ordnung in natürliche Gruppen ist nicht gelungen: man benutzt eine künstliche Einteilung, die sich stützt auf die Form der Beeren, Behaarung der Blattunterseite und Form der Blattstielbucht. Vom praktischen Gesichtspunkte aus unterscheidet man Tafel- und Keltertrauben.

Traubensorten. 1. Für hochfeine Weißweine: Der weiße Riesling liefert die Hochgewächse des Rheingaus, der Haardt und der Mosel. Der rote Traminer, in Franken, in der Pfalz und in Österreich angebaut, gibt würzige Weine. Der weiße Burgunder liefert die Chablisweine. Der weiße Sauvignon und der Semillon liefern die weißen Bordeaux- und Sauternesweine. Der Furmint liefert in Ungarn

die Tokaierweine. Der gelbe Muskateller liefert in Südeuropa sehr würzige Weine. Der weiße Malvasier liefert die Madeiraweine und (mit blauen Trauben zusammengekeltert) die toskanischen Chiantiweine.

2. Für Tischweine. Der Silvaner (Zierfahndler) ist in Deutschland und Österreich weit verbreitet. Der Gutedel (Chasselas) liefert in Süddeutschland, Österreich und Frankreich leichte Tischweine bei großem Ertrage. Weißer Elbling (Kleinberger) liefert gewöhnlich nur geringe Weine, so an der Obermosel, in Baden und in Elsaß.

Der Welschriesling wird an der Marne, am Züricher See und in Ungarn angebaut; er liefert bei sehr reichen Erträgen geringwertige Weine. Der Ortlieber (Knipperle) gedeiht noch in sehr schlechten Lagen, gibt aber nur geringe Weine. Der Nosiola, der Weißvernatsch und der Lämmerschwanz erfordern südliches Klima.

3. Für feine und mittlere Rotweine. Feine Bordeauxsorten: Cabernet, Sauvignon und Cabernet franc, ferner Merlot. Minderwertig sind Verdot und Malbec. Sie sind alle an südliches Klima gewöhnt. Der blaue Burgunder oder Pinot noir erzeugt in Frankreich die Burgunderweine, in Deutschland die guten Aßmannshäuser-, Ingelheimer-, Ahr- und Frankenweine. Die Müllerrebe ist dem blauen Burgunder ähnlich. Der blaue Syrah liefert an der Rhône feine Weine; Lagrein, Marzemino und Negrara (Südtirol) geben sehr dunkel gefärbte Rotweine. Die verschiedenen Gamaysorten werden ausschließlich in Frankreich angebaut.

4. Für geringe Rotweine. Der Portugieser liefert in minder guten Lagen leichte Tischweine. Der blaue Trollinger (Großvernatsch) wird in Südtirol und in Süddeutschland angebaut. Rossara oder die Geschlafene liefert die leichten Tirolerweine. Blaue Kadarka ist eine reichtragende Sorte in Ungarn. Der Aramon liefert in Südfrankreich und Algier bei riesigen Erträgen leichte geringe Weine.

Die Färbertraube, bei der auch das Beerenfleisch farbstoffhaltig ist, liefert infolgedessen sehr dunkel gefärbte Rotweine.

Das Wachsen und Reifen der Traube. Man unterscheidet in der Entwicklung der Traube: 1. die Blütezeit; 2. die Zeit des Beerenwachstums; 3. die Reifezeit; 4. die Überreife (Eintrocknung der Beeren oder Edelfäule).

Das Träubchen entwickelt sich aus einem Blütenstand (Geschein) mit zahlreichen Blüten. In Deutschland blüht die Rebe in der Regel zwischen Ende Mai und Mitte Juni; in südlichen Ländern 1—2 Monate früher. Nach der Befruchtung beginnt der Fruchtknoten lebhaft zu wachsen und erreicht rasch seine volle Größe. Während dieser Zeit sind die Beeren stets grün und hart; erst während der Reife werden sie weich. Mit Beginn der Reife hört das Größenwachstum auf: dagegen nimmt das Gewicht noch etwas zu. Während des Beerenwachstums steigt der Säuregehalt des Zellsaftes bis auf 40 *g/l*, um während der Reifezeit sprungartig abzunehmen, während umgekehrt Zucker erst während der Reife in außerordentlich großen Mengen aufgespeichert wird. Dabei färben sich die Beeren der roten Trauben allmählich rot, während die der weißen Trauben entweder grün bleiben oder goldgelb werden. Vollständig reif sind sie frühestens Ende September; gewöhnlich wird im Oktober, seltener im November oder gar im Dezember gelesen.

Sind die Trauben reif, so vertrocknen die Beeren- und Traubenstiele, so daß Zucker aus den Blättern nicht mehr in die Beeren einwandern kann. Beläßt man die Beeren noch länger am Stock, so hängt es von den Witterungsverhältnissen ab, was weiter geschieht. Bei sehr heißem Wetter trocknen die Beeren zu Rosinen ein. In Deutschland geschieht dies höchst selten, häufiger in Tókaj, wo aus solchen Rosinen die Tókajer Essenzen gewonnen werden. Ist dagegen die Witterung nachts feucht-neblig, tagsüber aber trocken und warm, so siedelt sich der graue Traubenschimmel (Botrytis cinerea) auf den Beerenhülsen an. Er macht sie morsch und mürbe, so daß das Wasser des Beerensaftes verdunstet. Das Endergebnis ist eine starke Konzentration des Zellsaftes, insbesondere seines Zuckergehalts. Während

Moste gewöhnlicher, reifer Trauben höchstens etwa 20—25% Zucker enthalten, weisen Moste solcher edelfaulen Trauben Zuckergehalte von 25—60% auf.

Weine aus edelfaulen Trauben gewinnt man im Rheingau, in der Rheinpfalz, in der Sauternes und im Anjou. Die Edelfäule ist die einzige Art von Fäulnis, die in manchen Fällen eine Veredlung der Traube herbeiführt. Durch andere Pilze wird stets eine starke Schädigung des Mostes sowohl der Menge als auch der Güte nach hervorgerufen. Mitunter befällt die Peronospora auch die Beeren, die dadurch zuerst bleifarbig, dann braun werden (Lederbeeren). Die vom Oidium befallenen Beeren bleiben im Wachstum zurück und platzen auf (Samenbruch).

Der Pinselschimmel (Penicillium glaucum) ruft die Grünfäule hervor. Die Beeren färben sich schmutzig-hellgrün bis hellgelb (speckig-faule Beeren). Der Pilz verzehrt den Zucker, dann die Säuren und zerstört den Farbstoff der roten Trauben vollständig.

Wenn der Traubenschimmel unreife Beeren befällt, so erzeugt er die Rohfäule (Grau-, Sauer- oder Naßfäule), wodurch nicht nur die Ausbeute an Most, sondern auch seine Güte schwer geschädigt wird. Auch der rote Farbstoff wird zerstört. Weiße rohfaule Trauben liefern Weine, die sehr zum Rahnwerden (Braunwerden) neigen.

Erwähnt sei noch der Heu- und Sauerwurm. Es sind dies die Raupen zweier Traubenwickler (Cochylis ambiguella und Eudemis botrana). Die Raupen der ersten Generation erscheinen zur Blütezeit der Rebe und verzehren die blühenden Gescheine, die dadurch braun und dürr werden (Heuwurm); die Raupen der zweiten (und dritten) Generation bohren sich in die Beeren ein. Solche Beeren bleiben sauer (Sauerwurm). Häufig siedeln sich an den Fraßstellen Pilze an, die dann eine allgemeine Fäulnis der Trauben verursachen.

Die Mostgewinnung. Die sachgemäße Lese entscheidet in wichtigen Punkten über die Güte des späteren Weines. Während man in südlichen Gegenden wohl meistens die Vollreife abwarten kann, ist es in nördlichen Gegenden infolge der Ungunst der Verhältnisse häufig anders. Gewiß sucht man in Gegenden mit berühmtem Weinbau bei der Lese möglichst reife Trauben zu ernten; allein allgemeine Traubenfäule, das Auftreten von tierischen Schädlingen (Sauerwurm, Wespen, Vögeln u. s. w.), ungünstige Witterung (andauernder Regen, Hagel, Frost, Schneefall) zwingen auch hier nicht selten den Winzer zu früher Lese. In vielen Gebieten wird gewohnheitsgemäß zu bestimmter Zeit gelesen, wenn auch die Trauben noch nicht vollreif sind. Als Grundsatz muß jedenfalls gelten: Unreife oder ungesunde Trauben liefern Weine, die der Verbesserung bedürfen, um überhaupt genießbar zu werden.

Zur Ausrüstung der Leser gehören: die Traubenscheere, um die Trauben und die schlechten Beeren abzuschneiden; in manchen Fällen die Traubenschaufel, die beim Abschneiden der Traube untergehalten wird, damit nicht die reifsten Beeren abfallen und verlorengehen; der Lesebottich, an den ein kleineres Auslesegefäß angehängt wird. Hierdurch soll der Leser veranlaßt werden, die gesunden, reifen Beeren von den kranken oder sonst beschädigten sofort zu trennen.

Die Auslesebottiche sind gewöhnlich aus Holz. Häufig verwendet man auch Lesegefäße aus Metall, meist wohl aus Eisenblech, das durch Kelterlack vor den Mostsäuren geschützt wird. Besonders gefährlich sind Gefäße aus verzinktem Eisenblech oder aus Zinkblech, da Zink von den Mostsäuren sehr leicht gelöst wird. Beim Auslesen geht man derart vor, daß man entweder sämtliche Trauben liest, wobei man die edelsten Trauben (Ausleseweine) oder die edelsten Beeren (Beerenauslesewein) aussondert, oder daß man aus dem Weinberg zunächst nur die reifsten Trauben liest, die übrigen aber hängen läßt und dieses Verfahren noch 1—2mal wiederholt. Tischausleseweine gewinnt man, indem man die bereits von schlechten Beeren befreiten, guten Trauben auf Tischen nochmals ausliest, um die ganz reifen, eingeschrumpften oder edelfaulen Beeren für sich zu gewinnen.

Diese große Sorgfalt bei der Lese kann sich nur bei besonders hohen Preisen der Weine lohnen; für gewöhnliche Tischweine genügt die Sonderung in gute und schlechte Trauben; ja, bei gewöhnlichen Landweinen wird bedauerlicherweise gewöhnlich auch hierauf verzichtet.

Auf das Lesen folgt das Maischen entweder gleich auf dem Felde oder im Kelterhause. Das Maischen hat den Zweck, die Beerenhülsen und das Fruchtfleisch

zu zerreißen, damit nachher beim Keltern der Saft besser abfließen kann. Es erfolgt nach alter Weise heute noch häufig in südlichen Ländern durch Austreten mit den Füßen. Kellergerecht erscheint uns nur das Maischen mit Traubenmühlen. Diese Mühlen bestehen im wesentlichen aus zwei verstellbaren, zylinder- oder kegelförmigen Walzen, die sich gegeneinander bewegen. Die Walzen sind aus Holz, Stein, Gußstahl oder Aluminium.

Nach dem Maischen hat der Zellsaft Gelegenheit, aus den Rappen (Trauben- und Beerenstielen), den Hülsen und Kernen gewisse Stoffe (besonders Gerb- und Farbstoffe) auszuziehen (der Winzer nennt dies „Aufnehmen lassen"). Je nachdem man die Anwesenheit dieser Stoffe im Weine wünscht, trennt man den Zellsaft früher oder später von den festen Stoffen. Bei der Gewinnung von Klarettwein für die Schaumweinbereitung aus roten Trauben wird auf das Maischen überhaupt verzichtet, um ganz lichte, extrakt- und mineralstoffarme Weine zu erhalten. Bei den Moselweinen, die eine hellichtgrüne Farbe aufweisen sollen, wird gewöhnlich sofort nach dem Maischen gekeltert. Andere Maischen bleiben $^1/_2$—3 Tage vor der Kelterung stehen; ja, in Süddeutschland wird fehlerhafterweise oft erst nach acht Tagen der Most abgekeltert, wodurch man braune (hochfarbige) Weine erhält. Bei der Rotweinbereitung hingegen muß die Gärung in Gegenwart der Hülsen erfolgen, weil erst durch den vereinigten Einfluß der Gärungswärme, der Mostsäuren und des sich bildenden Alkohols der Gerb- und Farbstoff den Hülsen entzogen wird.

Manchmal ist es auch notwendig, nach dem Maischen die Trauben- und Beerenstiele (die Rappen) zu entfernen (Entrappen der Maische). Neuerdings benutzt man Maschinen, die gleichzeitig mahlen und entrappen. Man entrappt nur dann, wenn die Rappen noch grün und saftig sind, weil man dann befürchtet, daß aus den Rappen unangenehme Geschmacksstoffe in den Most übergehen, während bei dürren Rappen diese Gefahr nicht vorliegt. Man wird deshalb besonders dann entrappen, wenn man die Maische längere Zeit aufnehmen lassen muß, wie dies bei der Rotweinbereitung die Regel ist. Im übrigen zeitigt das Entrappen den Nachteil, daß sich entrappte Maischen sehr schwer abpressen lassen. Früher entrappte man mit Hilfe des Rebbelsiebes, auf das die Maische geworfen wurde. Durch Bewegung des Siebes mit der Hand fielen die Beeren durch die Sieblöcher, während die Rappen zurückblieben. Empfehlenswerter sind die Zentrifugal-Trauben-Abbeer- und Quetschmaschinen. In einer Trommel bewegt sich ein Flügelrad, das die Beeren abschleudert und zerreißt. Sie fallen in einen untergestellten Bottich, während die Rappen seitlich ausgeworfen werden.

Das Keltern. Bei der Weißweinbereitung werden die Trauben sofort nach dem Maischen oder 12—48^h später nach dem Aufnehmenlassen gepreßt oder gekeltert, um die endgültige Trennung zwischen festen und flüssigen Anteilen der Maische durchzuführen. Man benutzt dazu heute durchwegs Pressen oder Keltern.

An der Presse unterscheidet man Preßboden, Preßkorb und die eigentliche Preßvorrichtung. Die Preßböden bestanden früher aus Stein oder Holz, heute fast ausschließlich aus Eisen. Ihrer Form nach sind sie entweder rechteckig (quadratisch) oder kreisrund. Letztere Form ist vorzuziehen, weil der Druck hier gleichmäßiger wirkt und der Weg, den der Most bis zum Rande des Korbes zurückzulegen hat, von der Mitte aus stets gleich lang ist. Gewöhnlich besteht der Preßkorb aus senkrecht gestellten Latten, die durch eiserne Reifen Halt bekommen. Er hält die Maische zusammen, so daß sie beim Pressen nicht seitlich ausweichen kann; er soll dem Most reichlich Gelegenheit zum Abfließen bieten, dagegen Hülsen und Rappen nicht durchtreten lassen. Um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen, dürfen die Preßkörbe nicht zu hoch sein und keinen zu großen Durchmesser haben. Gewöhnlich arbeitet man mit 8—12 *kg* Druck auf 1 cm^2. Die Größe des Preßkorbquerschnittes bestimmt mithin den Druck, den das Druckwerk leisten muß. Wenn z. B. ein Preßkorb von 50 *cm* Durchmesser einen Druck von etwa 12 000 *kg* erfordert, so braucht ein Korb von 130 *cm* Durchmesser einen Druck von rund 100 000 *kg*.

Man teilt die Keltern ein in Hebelpressen, Schrauben- oder Spindelpressen, in hydraulische Pressen und in kontinuierliche Pressen. Die Hebelpressen sind veraltet, da die Hebel außerordentlich lang und das beschwerende Gewicht außerordentlich groß sein muß.

Bei den Spindeldruckpressen wird der Druck durch Drehen einer Schraube erzielt. Bei den Niederdruckkeltern ist die Schraubenspindel in dem Preßboden verankert; bei den Hochdruckkeltern dient ein sehr kräftig gebauter Jochbalken der Schraubenmutter als Widerlager. Man unterscheidet: einfache Schraubendruckwerke, Doppeldruckwerke, Differentialhebeldruckwerke, Räderdruckwerke und Kniehebeldruckwerke. Die hydraulischen Keltern sind ähnlich wie die Seiherpressen (Bd. V, 194) gebaut. Je nachdem der Stempel von oben oder von unten gegen die Maische gedrückt wird, unterscheidet man Ober- und Unterdruckpressen. Ferner unterscheidet man Pressen mit niedrigem (bis zu 250 *Atm.*) und solche mit hohem (von 200—600 *Atm.*) Arbeitsdruck. Im allgemeinen ist es vorteilhafter, mit nicht zu hohem Druck zu arbeiten. Der Druckverlust beträgt 10—30%.

Außerdem können diese Keltern an einen Kraftbetrieb so angeschlossen werden, daß die Pumpe bei Überschreitung des zulässigen Höchstdruckes selbsttätig aus- und beim Nachlassen des Druckes wieder eingeschaltet wird. Die hydraulischen Keltern sind nicht nur die vollkommensten, sondern auch die billigsten.

Kontinuierliche Keltern (Abb. 131) eignen sich nur für ganz große Betriebe des Massenbaues. Das Druckwerk ist eine Schraube ohne Ende (Schnecke), die sich in einer Trommel dreht. Gegen die Seitenwandungen und die hintere Stirnseite dieser Trommel wird das Preßgut durch die Schnecke gepreßt und leider auch sehr zermahlen. Die Moste setzen deshalb auch sehr viel Trub ab und nehmen sehr viel lösliche Stoffe aus Rappen, Hülsen und Kernen auf. Dies ist für feine Weine außerordentlich nachteilig. Neuere kontinuierliche Keltern (z. B. die von RAUSCHENBACH) haben keine Schnecke, sondern zerlegen den Arbeitsvorgang der älteren Keltern in kleine Teile.

Auch die Kelterarbeit erfordert peinlichste Reinlichkeit. Sämtliche Eisenteile, mit denen der Most in Berührung kommt, müssen durch Bestreichen mit sog. Kelterlack vor dem Angriff der Mostsäuren geschützt werden. Täglich während des Herbstes müssen sämtliche Teile der Kelter mit heißem Wasser gereinigt werden.

Wird die Maische in den Preßkorb gebracht (aufgeschüttet), so läuft zunächst ein Teil des Mostes freiwillig ab (Vorlauf oder Seihmost). Anfangs preßt man nur ganz schwach, weil sonst die Trester gewaltsam gegen den Preßkorb gedrückt werden, wodurch der weitere Mostabfluß vollständig gehemmt werden kann. Erst allmählich preßt man stärker (Preßmost), bis schließlich überhaupt nichts mehr abfließt. Man unterbricht deshalb jetzt die Pressung und lockert den Zusammenhang des Preßkuchens, wozu man sich am besten einer geeigneten Zerreißmaschine bedient (Scheitern der Trester). Die lockeren Trester werden von neuem aufgeschüttet und wieder gepreßt (erster Scheitermost). Nötigenfalls wird das Scheitern ein zweites, ja sogar ein drittes Mal wiederholt (zweiter und dritter Scheitermost). Von der gesamten Mostausbeute entfallen auf den Seihmost 50—60%, auf den Preßmost 23—33%, auf den ersten Scheitermost etwa 10% und auf den zweiten Scheitermost etwa 4%.

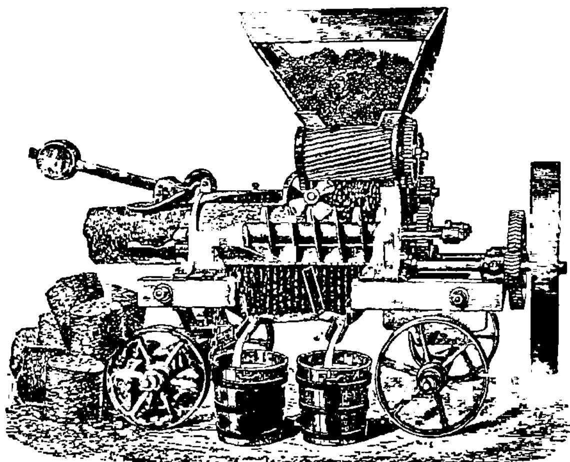


Abb. 131. Kontinuierliche Traubenpresse.

Dicke, saftreiche Beeren liefern mehr Most als kleine saftarme. Unreife, harte Trauben mit dicken Häuten und grünen Rappen liefern weniger Most als reife mit dünnen Häuten und dürren Rappen. Sehr zuckerreiche Beeren lassen sich schwerer pressen als zuckerarme, volle Maischen leichter als entrappte, frisch gemahlene schwerer als angegorene oder ganz vergorene. Im allgemeinen liefern 100 *kg* Trauben 20—30 *kg* Trester. 2 *hl* oder 106—112 *kg* Trauben liefern 1 *hl* Maische, und 115 bis 150 *kg* Trauben liefern 1 *hl* Most.

Der Unterschied der verschiedenen Mostanteile im Zucker- und Säuregehalt ist nicht sehr groß. Nur die Scheitermoste enthalten gewöhnlich viel unangenehme Geschmack- und Farbstoffe, so daß sie häufig getrennt aufgefangen werden.

Chemische Zusammensetzung des Mostes. Der abgekelterte Most besteht aus den Zellsäften des Beerenfleischgewebes, in dem das Beerenmark (Zellwände) und andere unlösliche Stoffe verteilt sind. Der geklärte Traubensaft enthält eine Reihe der verschiedensten Stoffe gelöst:

1. Wasser. Reife Moste mit einem Zuckergehalt von etwa 20% enthalten etwa 75% Wasser. Da jedoch der Zuckergehalt zwischen 5 und 45% und der Nichtzuckergehalt zwischen 2 und 6% schwanken kann, so muß der Wassergehalt zwischen 50 und 93% betragen können.

2. Die Zuckerarten. Bei der Assimilation entsteht in den Blättern der Rebe Zucker, der in die Beere einwandert. Hier wird er anfangs zum Größenwachstum der Zellen verbraucht, wobei wohl die Säuren als Abfallerzeugnisse entstehen. Ist die volle Größe der Beere erreicht, so wird der Zucker hauptsächlich als solcher aufgespeichert, während ein kleinerer Teil des Zuckers, besonders aber die Säuren, wieder veratmet werden.

Wie in vielen sauren Früchten kommt in der Weinbeere Glucose und Fructose vor; dagegen ist Rohrzucker in der Beere im Gegensatz zu Äpfeln und Birnen nicht vorhanden. Stärke läßt sich nur in ganz früher Zeit in der Beere nachweisen, während sie in den Rappen regelmäßig zu finden ist. Zur Zeit des Beerenwachstums ist der Zuckergehalt sehr gering; beginnt jedoch die eigentliche Reifezeit, so nimmt der Zuckergehalt rasch zu, bis die Vollreife erreicht ist. Sobald nun die Rappen dürr werden, kann Zucker nicht mehr in die Beere einwandern. Der absolute Zuckergehalt nimmt deshalb nicht mehr zu, sondern infolge der Atmung sogar ab. Da nun aber die Wasserverdunstung aus der Beere je nach den Umständen (heiße Witterung, Edelfäule) ganz außerordentlich groß wird, so kann der relative Zuckergehalt immer noch steigen.

Praktisch bestimmt der Winzer den Zuckergehalt vermittels eines Aräometers, der sog. Mostwaage von OECHSLE. Die Grade OECHSLE geben an, wie viel *g* 1 *l* des Mostes mehr wiegt als 1 *l* Wasser; z. B. bedeuten 80⁰ OE.: 1 *l* Most wiegt 1080 *g*, d. h. sein *spez. Gew.* ist 1,080. Aus den Graden OECHSLE (= *A*) kann man den Zuckergehalt mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit folgendermaßen berechnen: 4⁰ OE. entsprechen 1% Extrakt. Da aber erfahrungsgemäß die Moste 2–5, im Mittel 3% Nichtzucker enthalten, so ergibt sich annähernd der Zuckergehalt eines Mostes in % aus der Formel: $(A:4)-3$. Ein Most von 80⁰ OE. enthält also rund 17% Zucker.

Die Mostgewichte schwanken je nach der Traubensorte, der Weinberglage, der Jahreswitterung und anderen Umständen ganz außerordentlich, zwischen 30 und 280⁰ OE. Moste unter 50⁰ OE. sind sehr minderwertig. Gute Moste aus guten Jahren zeigen Mostgewichte von 75–110⁰ OE. Noch höhere Mostgewichte sind nur den Ausleseweinen eigen. In Gegenden, in denen Massenbau betrieben wird, richtet sich der Wert des Mostes fast ausschließlich nach dem Mostgewicht. In Weinbaugebieten hingegen, in denen auf Feinheit und Güte der Weine hingearbeitet wird, spielen für die Bewertung noch andere Umstände eine große Rolle (Geruchs- und Geschmacksstoffe, Pflege der Reben, Lage des Weinbergs, Name des Weinbergbesitzers u. s. w.).

Hier mag erwähnt werden, daß sich in der Beere auch Pektinstoffe finden. Die Bausteine des Pektins sind, wie aus den in Bd. VIII, 313, gemachten Angaben hervorgeht, Arabinose, Galaktose, Methylalkohol, Essigsäure und Galakturonsäure. Da der Methylalkohol bei der Gärung sehr leicht abgespalten wird, so enthalten Weine, die auf den Trestern vergoren haben, einen bestimmten Gehalt an Methylalkohol. Den geringsten Methylalkoholgehalt enthalten demnach Weißweine; dann folgen Rotweine, während Trester- und besonders Tresterbranntweine verhältnismäßig viel Methylalkohol enthalten.

3. Die organischen Säuren. Heute nimmt man an, daß die Säuren durch irgend welche Oxydationsvorgänge aus dem Zucker entstehen und daß sie selbst noch weiter bis zu Kohlendioxyd und Wasser veratmet werden können. Je lebhafter der Stoffwechsel und die Atmung ist, in desto größerer Menge werden sie gebildet. Daher finden sie sich gerade während des Wachstums in sehr großen Mengen in der Beere. Sinkt dagegen in der Reifezeit die Atmungstätigkeit der Beere, so vermindert sich ihre Menge teils durch Veratmung, teils aber auch scheinbar dadurch, daß sie durch einwandernde Basen gebunden werden, so daß der Gehalt an titrierbarer Säure in sehr reifen Mosten bis auf wenige Promille sinken kann. Die organischen Säuren finden sich im Most teils frei, teils an Basen gebunden. Vgl. dazu S. 463.

Wenn der Winzer vom Säuregehalt des Mostes spricht, so meint er damit den Gehalt an titrierbarer Säure, ausgedrückt in *g* Weinsäure. Ein Most hat 10‰ Säure, heißt demnach: 1 *l* Most erfordert zur Neutralisation der titrierbaren Säuren so viel Lauge, wie 10 *g* Weinsäure erfordern.

Auch der Säuregehalt der Moste schwankt außerordentlich. Während man in südlichen Mosten oft nur 3‰ Säure findet, steigt sie im Norden mitunter über 20‰. Im allgemeinen rechnet man in Deutschland in guten Jahrgängen mit 7–12‰ Säure, während in schlechten Jahren der Säuregehalt 12–18‰ betragen kann.

Die beiden Säuren, die in der Traubenbeere in größeren Mengen sich vorfinden, sind Wein- und Äpfelsäure. Im Traubensaft kommt nur die d-Weinsäure vor. Sie ist für die Trauben charakteristisch; nur wenige andere Früchte, z. B. Tamarinden, enthalten ebenfalls Weinsäure. Die Äpfelsäure hingegen ist weit verbreitet; so findet man sie in Äpfeln, Birnen, Kirschen, Pflaumen, Vogelbeeren und vielen anderen Früchten, u. zw. stets die *l*-Form. In nördlichen Gegenden spielt sie eine außerordentlich wichtige Rolle im Most, weil es hauptsächlich von ihrer Menge abhängt, wie weit die Säure beim Ausbau des Weines herabzusinken vermag (s. S. 463).

Neuerdings sind geringe Mengen Citronensäure im Moste aufgefunden worden.

4. Stickstoffverbindungen. Der Gesamtstickstoffgehalt des Mostes beträgt etwa 0,3–1,2 *g/l*. Unter den Stickstoffverbindungen konnte man gerinnendes Eiweiß, Albumosen, Amide und Ammoniumsalze nachweisen Auch Nitrate kommen in Spuren im Most vor. Ob sich Lecithin in der Beere findet, ist sehr zweifelhaft.

5. Enzyme (s. Bd. V, 152). Von manchen Forschern wird die Anwesenheit einer Oxydase im Most angenommen; sie soll als Sauerstoffüberträger das Braunwerden der Moste und der Weine (das Rahnwerden) verursachen. Auch die Anwesenheit einer kräftig wirkenden Invertase ist nachgewiesen.

6. Gerbstoffe. Sie kommen in allen Teilen der Rebe vor, in besonders beträchtlichen Mengen aber in den Kämmen, Hülsen und Kernen, während das Beerenfruchtfleisch mit zunehmender Reife immer weniger Gerbstoff enthält. Der Gerbstoff des Mostes aus reifen Trauben stammt deshalb hauptsächlich aus den Trestern. Vergärt der Most auf den Trestern, so sind die Weine verhältnismäßig gerbstoffreich, da während der Gärung aus den Trestern Gerbstoff ausgezogen wird. Klarettweine sind am gerbstoffärmsten; Weißweine enthalten je nach der Dauer des Aufnehmens etwas mehr Gerbstoff, und am meisten enthalten die Rotweine, die ja auf den Trestern vergoren worden sind.

7. Der Rotweinfarbstoff. Der Rotweinfarbstoff, früher Önocyanin, jetzt Önin genannt, gehört zu der großen Gruppe der Anthocyane (s. Bd. V, 115). Es sind dies Pflanzenfarbstoffe, die einerseits infolge phenolartiger Gruppen schwach sauren Charakter, andererseits infolge eines vierwertigen

Sauerstoffatoms in chinoider Bindung ausgeprägt basischen Charakter zeigen. Da sie außerdem noch mit 1 oder 2 *Mol.* Glucose in Verbindung stehen, sind sie Glucoside.

Das Önin ist das Monoglucosid des Önidins von der Formel $C_{17}H_{14}O_7$. In ihm findet sich ein Phloroglucin-, ein Pyrylium- und ein Pyrogallolkern. Von seiner Muttersubstanz, dem Delphinidin, leitet sich auch ab das Myrtillidin, das Anthocyanidin der Heidelbeere, das demnach mit dem Önidin nahe verwandt, aber nicht identisch ist. Im Rotwein findet sich Önin und Önidin, weil wahrscheinlich während der Gärung die Abspaltung des Zuckers erfolgt.

8. Chlorophyll (Bd. V. 127) findet sich in der Zeit des Beerenwachstums auch in den Hülsenzellen; bei der Reife verschwindet es allmählich.

Stete Begleiter des Chlorophylls sind zwei gelbe Farbstoffe, das Carotin und das Xanthophyll. Die gelben Farbstoffe der Hülsen weißer Trauben sind vielleicht mit dem Carotin verwandt. Ob das Rahnwerden der Weine mit diesen Farbstoffen oder mit den Gerbstoffen zusammenhängt, bleibt vorläufig noch ganz unsicher.

9. Im Most und im Wein finden sich in sehr geringen Mengen Fette. Der Duft oder Reif der Beeren scheint eine Wachsart, Vitin genannt, zu sein.

10. Die Mineralbestandteile und die Asche. Beim vollständigen Verbrennen des Mostextraktes hinterbleibt die Rohasche. Zieht man von der Rohasche die vorhandene CO_2-Menge ab, so erhält man die Reinasche. In deutschen Mosten beträgt der Aschengehalt 2–6, im Durchschnitt 3–4 *g/l.* An Anionen und Kationen wurden im Most festgestellt: Kationen: *K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al,* (*Cu, As*). Anionen: PO_4, SO_4, SiO_3, *Cl*, BO_3. Der Hauptbestandteil der Asche ist das Kali, K_2O, dessen Menge in der Rohasche 40–60% beträgt. Dann kommt die Phosphorsäure, P_2O_5, mit 8–20%. Je 3–8% beträgt die Menge des *CaO*, *MgO* und der Schwefelsäure, SO_3; Na_2O und SiO_2 finden sich in Mengen von höchstens 1–2%. Chlor in Mengen von höchstens 1%. Fe_2O_3, Al_2O_3 und Mn_3O_4 kommen höchstens in Bruchteilen von 1% vor, während Kupfer und Borsäure häufig, seltener Arsen, aber meist nur in Spuren, vorkommen. Lithium konnte bisher in Mosten und Weinen nicht aufgefunden werden.

Die Gärung. Im Weinbergsboden finden sich die verschiedensten Kleinlebewesen. Insbesondere durch Insekten werden diese Keime auf die reifenden Beeren verschleppt. Manche dieser Organismen vermögen durch eigene Kraft die Beerenhaut zu durchdringen (Endophyten); sie verursachen Traubenkrankheiten und Traubenfäulnis; den anderen (Epiphyten) fehlt diese Fähigkeit; sie vermögen nur dann ins Fruchtfleisch zu dringen, wenn die Beeren von anderer Seite verletzt worden sind.

Die Epiphyten kann man für unsere Zwecke einteilen in 1. Schimmelpilze (Penicillium, Dematium, Mucor, Botrytis u. a.);

2. Sproßpilze; echte Hefen (Saccharomyces ellipsoideus, S. pastorianus, S. marxianus, Saccharomycodes; s. auch Bd. VII, 769) und hefeähnliche Sproßpilze (Kahmhefen, Apiculatushefen, Torulaarten);

3. Bakterien, wie Essigsäure-, Milchsäure-, Mannitbakterien, säureverzehrende Bakterien (Bact. gracile, Micrococcus malolacticus u. a.).

Auf unreifen Trauben finden sich wenig Keime, auf reifen Trauben meist große Mengen, auf verwundeten Beeren sogar ungeheure Mengen. Hierbei überwiegen die Sproßpilze. Unter diesen selbst aber kommen die echten Weinhefen nur spärlich vor. Beim Keltern gelangen all diese Keime in den Most. Durch dessen Säuregehalt werden sofort alle die Bakterien unterdrückt, die einen hohen Säuregehalt nicht vertragen. Andere Keime, denen die Säure nichts schadet, entwickeln sich zunächst (Dematium, Schimmelpilze, Kahmpilze, Essigsäurebakterien u. a.). Insbesondere aber beginnen die Apiculatus- und echte Weinhefen sich zu vermehren. Sie verbrauchen den im Most gelösten Sauerstoff und entwickeln Kohlendioxyd, das den über der Mostoberfläche liegenden Luftsauerstoff bald vollständig verdrängt. Infolgedessen werden jetzt an der weiteren Entwicklung alle sauerstoffliebenden Pilze gehindert, wie Schimmelpilze, Kahmhefen, Essigsäurebakterien u. a. Der durch die Gärung entstehende Alkohol führt eine weitere Auslese herbei: Da die Apiculatushefen nur wenig Alkohol vertragen, so gewinnen die echten Weinhefen die Übermacht und führen die Gärung zu Ende. Eine zielbewußte Kellerwirtschaft vermag diese Verhältnisse auszunutzen, so daß in der Regel auf diese Weise reintönige und gesunde Weine entstehen. Nicht selten aber verläuft die Sache aus irgend welchen Gründen (faule Trauben, hohe Gärtemperatur, falsche Kellerbehandlung) anders, indem schädliche Keime dem Wein einen unreinen Gärton und unsauberen Geschmack verleihen, ja ihn unter Umständen vollkommen verderben.

Es lag nahe, auch bei der Weinbereitung mit reingezüchteten Hefen zu arbeiten, wie es in Brauereien und Brennereien mit so großem Erfolge geschieht. Die Erfahrung zeigte jedoch, daß es beim Most nicht nötig ist, vor dem Zusatz der Reinhefe alle anderen Keime abzutöten; im Gegenteil, diese vollständige Entkeimung zeitigt gewisse Nachteile beim Ausbau der Weine insofern, als auch die säureverzehrenden Bakterien getötet werden, auf deren Tätigkeit wenigstens die nördlichen Weinbaugebiete zur Herabsetzung des meist allzugroßen Säuregehalts nicht verzichten können. Man beschränkt sich deshalb hier darauf, im Bedarfsfalle der eben gemahlenen Maische eine genügend große Reinhefemenge zuzusetzen. Man hat eine sehr große Zahl von Heferassen reingezüchtet. Weit schwieriger ist jedoch die Aufgabe, diese Rassen auf ihre Eignung für den praktischen Betrieb zu prüfen. Für einzelne Zwecke, z. B. zum Umgären von Weinen, zur Schaumweinbereitung, zur Rotweinbereitung, zur Obstweinbereitung, werden besondere Anforderungen an die Hefe gestellt, wie Widerstandsfähigkeit gegen Alkohol, gegen schweflige Säure, gegen Gerbstoff, Neigung zur Säurebildung u. s. w.

Man soll in jedem Weinbaugebiet gerade solche Hefen verwenden, die dort einheimisch sind. Denn wenn sich auch durch langjährige Erfahrung herausgestellt hat, daß die Hefen zur eigentlichen Bukettbildung des Weines nicht beitragen (während man anfangs gerade hierauf große Hoffnungen setzte), so verleihen doch die verschiedenen Hefen den Jungweinen je einen eigentümlichen Gärton, der allerdings im Verlaufe des Ausbaus verschwindet. Es mag hierbei betont werden, daß die Verwendung von Reinhefen bei der Traubenmostvergärung sich bei weitem nicht so eingebürgert hat, wie man hätte erwarten sollen, weil die Weine dadurch zu gleichartig im Geruch und Geschmack werden.

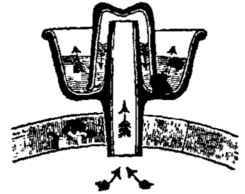
Praktische Gärführung. Gewöhnlich beschränkt man sich bei der Lese darauf, faule und schlechte Beeren zu entfernen, unter Beobachtung möglichster Reinlichkeit zu maischen und zu keltern und dann den Most von selbst in Gärung kommen zu lassen. Selten geht man so vor, das man etwa 8 Tage vor der eigentlichen Lese eine geringe Menge ganz besonders gesunder und reifer Trauben keltert, in Gärung geraten läßt und diesen Gäransatz bei der Hauptlese dem Most zusetzt, um dadurch den raschen Eintritt der Gärung zu erzwingen. Auch die Verfahren zur Verbesserung der Moste, worunter wir den Zusatz von Zucker oder von Säure (letzteres ist in Deutschland verboten) verstehen wollen, tragen in gewissem Sinne dazu bei, eine reinere Gärung herbeizuführen. Von allen übrigen Vorschlägen haben sich bisher nur wenige eingebürgert. So wird das sog. Entschleimen der Moste in Jahren mit viel faulen Trauben manchmal durchgeführt. Man schwefelt die Moste schwach ein, um für einige Tage die Gärung zu unterdrücken. Die festen Bestandteile (hauptsächlich das Traubenmark und viele Keime) setzen sich zu Boden und werden nach eingetretener Klärung des Mostes durch Abziehen vom Most getrennt.

In südlichen Ländern hat die Vergärung der roten Maischen und der weißen Moste mit Hilfe von Sulfithefen weite Verbreitung gefunden, weil man hierdurch schädliche Bakteriengärungen fast vollständig zu unterdrücken und die Temperatur des Gärgutes niedrig zu halten vermag. Wegen der hohen Lese- und Gärtemperaturen sind die südlichen Maischen ganz besonders der Gefahr des Essigstiches ausgesetzt. Durch rechtzeitigen und reichlichen Gebrauch der schwefligen Säure beugt man dem Aufkommen der Essigbakterien mit Sicherheit vor. In nördlichen Weinbaugebieten kann man von diesem Verfahren deshalb keinen allgemeinen Gebrauch machen, weil durch die schweflige Säure auch die säureverzehrenden Bakterien fast mit Sicherheit unterdrückt werden.

Die Stammzuchten der Weinhefen werden, wie dies allgemein üblich ist, in 10%igen Rohrzuckerlösungen aufbewahrt. Die Vermehrung der Weinhefen erfolgt in Gärgefäßen von 0,75—10 *l* Inhalt. Eigentliche Hefereinzuchtapparate, wie sie z. B.

bei der Bierbrauerei (Bd. II, 358) verwendet werden, sind nicht in Gebrauch. Gewöhnlich versenden die Hefereinzuchtstationen nur den bei der Vergärung sich absetzenden Hefebrei. Diese Hefe muß dann der Winzer in einer genügend großen Menge (durch Aufkochen) entkeimten Mostes nochmals vermehren, bevor er sie der Hauptmenge des Gärgutes zusetzen kann. Am besten ist es, die Reinhefe gleich beim Mahlen der Trauben auf die Maische zu geben. Meist wird sie erst dem Most im Gärfaß zugesetzt; zu spät kommt man jedoch mit dem Zusatz zu einem bereits Kohlendioxydbläschen entwickelnden Most. Der Winzer verfährt praktisch folgendermaßen: Er entkeimt 10—20 *l* frischen Mostes durch Aufkochen und setzt nach erfolgter Abkühlung den bezogenen Hefebrei zu. Ist die stürmische Gärung eingetreten, so gibt er die ganze Anzuchtflüssigkeit zu etwa 100 *l* ganz frisch gekeltertem Most. Ist auch hier die Gärung in vollem Gange, so bringt er in gleicher Weise 600—1200 *l* frischen Mostes in Gärung. Von dieser stürmisch gärenden Flüssigkeit kann man täglich 100—400 *l* entnehmen, wenn man nur die entnommene Mostmenge jeden Tag wiederum durch frisch gekelterten Most ersetzt.

Gärung der weißen Moste. Einige Wochen vor der Lese werden die Gärfässer sorgfältig gereinigt und eingeschwefelt, um zu verhindern, daß sie schimmeln. Mit abgekeltertem Most werden sie nunmehr so weit vollgefüllt, daß durch das Schäumen während der stürmischen Gärung kein Verlust durch Überlaufen eintritt. Gewöhnlich läßt man $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ des Faßraums frei. Während der Gärung setzt man auf das Spundloch des Fasses einen Gärtrichter (Abb. 132). Diese Vorrichtung verhindert im Faß eine Vermischung der Gärgase mit der atmosphärischen Luft, läßt aber doch die unter Überdruck stehenden Gärgase leicht entweichen. Dadurch wird die Luft im Faß rasch und vollständig verdrängt, so daß alle sauerstoffbedürftigen Keime unterdrückt werden.


Abb. 132. Gärtrichter aus Steinzeug.

Der Gärtrichter (Abb. 132) aus Steinzeug besteht aus zwei Teilen. Der eine Teil ist ein topfähnliches Gefäß, durch dessen Mitte eine offene Röhre hindurchgeführt ist. Das untere Ende der Röhre wird mit Hilfe einer Gummimanschette im Spundloch befestigt. Den Topf füllt man zur Hälfte mit Wasser an und stülpt ein kleineres Einsatzgefäß über das obere Ende der Röhre. Das Kohlendioxyd drückt die Sperrflüssigkeit unter dem Einsatz zur Seite und entweicht unter eigenartigem Glucksen in Blasen durch die Sperrflüssigkeit an die Luft.

Mit Hilfe dieses eigenartigen Glucksens verfolgt der Kellerwirt mit dem Gehör den Eintritt, den Verlauf und das Ende der stürmischen Gärung. Für Nachgärungen, bei denen nur geringe Kohlendioxydmengen entweichen, eignen sich besser Gärröhren aus Glas. Dies sind U-förmige Röhren, die ebenfalls mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt werden. Das entweichende Kohlendioxyd drückt die Flüssigkeit in dem offenen Schenkel in die Höhe, so daß auch das Auge den Gärverlauf verfolgen kann.

Spätestens 2 bis 4 Tage nach dem Maischen beginnt die Gärung. Je heißer die Witterung bei der Lese und je höher die Temperatur im Gärkeller ist, umso rascher setzt sie ein. Der klare Most wird trüb, Gasbläschen entsteigen ihm, er gerät ins Brausen, auf seiner Oberfläche bildet sich Schaum: die stürmische Gärung ist eingetreten. Das Kohlendioxyd entweicht in Strömen, die Temperatur des Mostes steigt, er ist von zahllosen Hefezellen lehmartig gefärbt und getrübt. In diesem Zustande wird er in manchen Gegenden mit Vorliebe getrunken (Sauser, Brauser oder Federweißer). Nach einiger Zeit nimmt das Schäumen ab. Alle festen Bestandteile, wie das Beerenmark, Eiweißstoffe, Weinstein, Hefezellen u. a., setzen sich zu Boden. Diese festen Bestandteile bezeichnet man als Trub, Drusen oder Geläger. Dabei klärt sich der Jungwein, der infolge reichlich gelösten Kohlendioxyds immer noch prickelnd schmeckt.

Aufgabe des Kellerwirts ist es, dafür zu sorgen, daß die Gärung in Gang kommt und gleich so weit verläuft, daß nur noch geringe Zuckerreste in dem Jungwein vorhanden sind. Die Moste, die Mostgewichte von 60—110° Oe. aufweisen,

haben als richtig vergorene Jungweine meist nur wenige Grade OE. Verschwindet durch die langsame Nachgärung der Zucker in den jungen Weinen vollständig, so sinkt das *spez. Gew.* bis auf 1 und ein weniges darunter. Der Kellerwirt hat mithin in der Mostwaage ein Mittel in der Hand, den Verlauf und die Beendigung der Gärung zu verfolgen. Nur bei sehr zuckerreichen Mosten von 110—280° OE. versagt diese Probe, weil hier die Hefe nicht imstande ist, allen Zucker zu vergären.

Treten Gärstockungen ein, so ist unverzüglich auf Abhilfe zu sinnen. Häufig genügt schon das Lüften der Weine, das man so ausführt, daß man den Wein mit einer Brause aus dem Fasse in eine Bütte springen läßt und mit Hilfe eines Reißrohrs wieder oben ins Faß einfüllt. Zweckwäßig verbindet man damit das Aufrühren der Hefe. Mit einer Rührlatte oder einer Rührkette rührt man die abgesetzte Hefe vom Faßboden auf und mischt sie gründlich mit dem gelüfteten Weine. In der Regel gelingt es dadurch schon, die Hefe zu neuer Sprossung anzuregen.

Ist am Stillstand der Gärung eine zu hohe oder zu niedrige Kellertemperatur schuld, so ist entsprechende Abhilfe zu schaffen. Auch zu starkes Einschwefeln der Gärfässer oder Moste kann mitunter die vollständige Vergärung hindern. Man lüftet dann das Gärgut fleißig und vergärt mit einer Sulfithefe zu Ende. In südlichen Ländern ist der Essigsäurestich des Gärguts häufig ein Hindernis für die vollständige Vergärung des Zuckers. Da sich der Essigstich nicht beseitigen läßt, so schmecken solche Weine eigentümlich sauersüß, ein Fehler, der sie stark entwertet. Wie man heutzutage Stichigwerden verhindert, wird auf S. 468 geschildert. Nötigenfalls muß man den Wein vom Hefegeläger trennen und ihn mit einem recht reichlichen Ansatz von Reinhefe versetzen.

Die Nachgärung. Nach Beendigung der stürmischen Hauptgärung finden sich noch kleine Mengen Zucker im Wein (3—5 *g/l*). Allmählich vergärt die Hefe auch diese letzten Zuckerreste. Wenn der Chemiker schließlich scheinbar immer noch rund 1 *g/l* FEHLINGsche Lösung reduzierender Stoffe nachweist, so handelt es sich dabei nicht um Hexosen, sondern um unvergärbare Pentosen.

Nach Beendigung der Hauptgärung werden die Fässer völlig aufgefüllt, um auch jetzt, wo die Kohlendioxydentwicklung im Weine nachläßt oder ganz aufhört, den Wein vor der Berührung mit Luft möglichst zu schützen. Allmählich setzen sich nun alle trübenden Bestandteile zu Boden, und der Wein klärt sich von selbst, so daß man endlich den klaren Jungwein von der Hefe trennen kann.

Gärführung der roten Maische. Da der rote Farbstoff nur in den Hülsen, der Gerbstoff in Hülsen und Kernen sitzt, so muß man zur Gewinnung von Rotwein den Most in Gegenwart von Hülsen und Kernen vergären. Die Lösung des Farbstoffs wird durch die Säuren und den Alkohol begünstigt und durch die hohe Gärtemperatur beschleunigt. Man läßt also bei der Rotweinbereitung auf das Maischen sofort die Gärung folgen; erst nach beendeter Hauptgärung schreitet man zur Kelterung.

Ob man die Maische vor der Gärung von den Trauben- und Beerenstielen befreit oder nicht, hängt von den Umständen ab. Grüne Rappen verleihen dem Wein einen rauhen, unreinen, ja sogar bitteren Geschmack (Kamm- oder Rappengeschmack). Bei dürren Rappen ist dies weniger der Fall. Häufig entrappt man wenigstens einen Teil der Maische, weil in ganz entrappten Maischen während der Gärung die Hülsen zu sehr zusammengedrückt werden, so daß der Farbstoff häufig nicht in genügender Menge in Lösung geht, und weil die sperrigen Rappen das spätere Keltern erleichtern. Maischegärung kann nur bei ganz gesunden Trauben durchgeführt werden. Faule Trauben geben leicht braun gefärbte Weine. Solche Trauben werden ausgelesen und für sich sofort gekeltert. Man erhält auf diese Weise schwach rot gefärbte Weine (Schillerweine oder Weißherbste), die in manchen Gegenden (z. B. in Baden) oder zu besonderen Zwecken (wie zur Schaumweinbereitung) auch aus gesunden roten Trauben hergestellt werden.

Man unterscheidet bei der Maischegärung offene Gärung ohne oder mit Senkböden und geschlossene Gärung ohne oder mit Senkböden. Das älteste und wohl auch das verbreitetste Verfahren ist die offene Gärung ohne Senkböden. Für sehr große Gärgefäße eignet sich überhaupt nur dieses Verfahren. Die Maische wird in senkrecht stehende Fässer gefüllt, deren einer Boden aus der Gargel (Zarge, Einfassung) genommen ist. Das sich bildende Kohlendioxyd hebt die Trester in die Höhe, wobei sie den sog. Hut bilden. Dieser Tresterhut würde alsbald für die Essigbakterien ausgezeichnete Entwicklungsmöglichkeiten schaffen. Deshalb muß der Hut alle 2^h wieder unter die Flüssigkeit getaucht werden (Stoßen des Hutes). Nach Beendigung der stürmischen Gärung deckt man das Gärgefäß mit einem Tuche ab und legt noch einen Stroh- oder Holzdeckel auf. Nach diesem Verfahren verläuft die Gärung recht gleichmäßig, der Farbstoff wird rasch und vollständig in Lösung gebracht, und die Jungweine entwickeln sich leicht und gut.

Um das lästige Stoßen des Hutes zu umgehen, arbeitet man wohl auch mit Senkböden, d. s. Lattenroste, die das Emporsteigen der Trester verhindern. Man füllt das Gärgefäß mit Maische an, drückt dann den Senkboden von oben so weit in das Gärgut, daß die Flüssigkeit darübersteht, und befestigt ihn dann durch Stützen, Gewichte oder durch Querriegel in seiner Lage. Die Trester können nun nicht mehr emporsteigen, sondern werden zu einem festen Kuchen unter dem Senkboden zusammengepreßt.

Die geschlossene Gärung wird in der Weise ausgeführt, daß man die Maische durch eine verschließbare Faßtür in das aufrechtstehende Faß einfüllt und in das Zapfloch einen Gärtrichter setzt. Bei diesem Verfahren ist der Luftzutritt allerdings völlig vermieden; allein der Farbstoff wird nur mangelhaft ausgezogen, weil die Trester zu einem Kuchen zusammengepreßt werden.

Wie schon erwähnt, sitzt der Rotweinfarbstoff nur in den Hülsen. Er wird ihnen gleichzeitig mit den Gerbstoffen während der Gärung entzogen. Spätestens nach 8 Tagen ist der Farbstoff gelöst; läßt man den Jungwein noch länger mit den Trestern in Berührung, so schlägt sich der Farbstoff wieder als unlösliche Verbindung durch Flächenadsorption auf den Trestern nieder. Ebenso reißt die Hefe, ja sogar die Faßwand bestimmte Farbstoffmengen an sich. Es muß deshalb auf die rechtzeitige Trennung des Jungweins von den Trestern der größte Wert gelegt werden. Dabei schadet ein etwas zu frühes Keltern weniger als ein verspätetes.

Das Keltern der Rotweinmaischen. Zunächst zieht man den Jungwein mit einer Pumpe möglichst vollständig ab. Damit dabei keine Trester in die Pumpe kommen, benutzt man ein sog. Wirzrohr, in das der Saugschlauch der Pumpe gesteckt wird. Das untere Drittel des unten geschlossenen Wirzrohres hat einen größeren Querschnitt als der obere Teil und ist mit zahlreichen kleinen Löchern versehen, die wohl der Flüssigkeit, nicht aber den Trestern den Eintritt in das Rohr gestatten. Schließlich werden die Trester auf der Kelter ausgepreßt. Der freiwillig abgelaufene Wein ist besser und weniger herb als der abgepreßte. Der rote Jungwein macht in Fässern, die mit Gärspunden versehen werden, ebenfalls die Nachgärung durch, bis die letzten Zuckerreste vergoren sind und die Hefe sich abgesetzt hat. Im allgemeinen klären und bauen sich die Rotweine leichter aus als Weißweine, wozu offenbar der hohe Gerbstoffgehalt sehr mit beiträgt. In Deutschland zieht man den Rotwein meist im Dezember das erstemal von der Hefe ab; etwa 8 Wochen später gibt man den zweiten Abstich. Die weitere Schulung erfolgt dann gewöhnlich im nächsten Herbst.

Leichte Rotweine lagert man in großen Gebinden. Feine französische Rotweine hingegen werden in kleinen Fässern von etwa 2,25 *hl* Inhalt gelagert. Ist schließlich eine gewisse Reife der Weine erzielt, so legt man die Fässer etwas schief mit dem Spunde auf die Seite, so daß der Spund auch bei starkem Schwunde immer noch in den Wein taucht. Ein regelmäßiges Auffüllen der Fässer, wie bei Weißweinen, findet nicht statt. Nur beim jedesmaligen Abziehen werden sie spundvoll gemacht. Im allgemeinen müssen die Rotweine wärmer gelagert werden, um die allzu rasche Abscheidung des Rotweinfarbstoffs zu verhindern. Während Weißwein bei 8—12° gelagert wird, halten sich Rotweine bei 12—14° am besten. Rotweine klären sich meist leicht und rasch von selbst. Als Schönungsmittel benutzt man Gelatine und Eiweiß. Auch das Filtrieren der Rotweine hat sich sehr eingebürgert. In Deutschland hat man häufig noch Bedenken, die Rotweine kräftig einzuschwefeln, obwohl erfahrungsgemäß die geschwefelten Rotweine feuriger und tiefer rot gefärbt sind als nichtgeschwefelte Vergleichsweine.

Das Lüften während der Gärung. Man sucht heute die Luft vom Gärgut möglichst abzuhalten, weil durch das Lüften die Weißweine sehr leicht hochfarbig, die Rotweine leicht braun werden. Außerdem verhindert man gleichzeitig die Vermehrung schädlicher, luftliebender Keime, wie der Kahmhefen, der Essigbakterien u. s. w. Man erreicht also gleichzeitig eine Art natürlicher Hefereinzucht. Nur in den Fällen, in denen es sich darum handelt, eine steckengebliebene Gärung wieder in Gang zu bringen, sucht man durch wiederholtes Lüften und Aufrühren der Hefe diesen Zweck zu erreichen. Man lüftet die Weine durch Abziehen mit Hilfe einer Brause oder mit Hilfe eines Reißrohrs. Im ersten Falle läßt man den Wein durch den Zapfhahn, an den eine Brause angeschraubt ist, in eine Bütte springen und gibt den gelüfteten Wein in ein anderes Faß zurück. Im zweiten Falle gießt man den abgezapften Wein durch das Reißrohr in ein anderes Faß. Das Reißrohr ist ein ziemlich enges Rohr, das an seiner ganzen Oberfläche siebartig durchlöchert ist. Man führt es in das Spundloch des Fasses ein, der eingefüllte Wein spritzt durch die Sieböffnungen und wird dadurch gelüftet.

Die Gärtemperatur. In Deutschland beginnt man die Gärung am liebsten bei Kellertemperaturen von 12–15°; die Temperatur des Mostes steigt dann durch die Gärung im allgemeinen um etwa 10° in 6–12-*hl*-Fässern, in 50–70-*hl*-Fässern sogar um 20°. Hierin liegt der Grund, weshalb man bei uns die Vergärung von guten Weinen lieber in kleinen Fässern sich vollziehen läßt. In südlichen Ländern, wo man besonders häufig in Massenbaugebieten ganz große Behälter benutzt, steigt die anfangs schon hohe Temperatur des Gärguts so stark, daß man ohne künstliche Kühlung nicht mehr auskommt. Zur Kühlung leitet man das Gärgut durch Röhrensysteme, die von außen durch Wasser gekühlt werden. Man beginnt zu kühlen, wenn die Gärtemperatur etwa 33° erreicht hat. Dabei kühlt man auf etwa 22° zurück und wiederholt dies nötigenfalls 2–3mal. Im allgemeinen müssen 1 *l* Gärgut 20–30 *Kcal.* Wärme entzogen werden.

Einfluß der Mostbestandteile auf die Hefe. Am raschesten vergären Moste mit einem Zuckergehalt von 10–20%. Moste mit 25% Zucker zeigen schon Gärhemmungen, die sich in Auslesemosten bei Zuckergehalten von 25–45% immer mehr steigern. In den Auslesemosten tragen zu der schweren Vergärbarkeit allerdings auch der Mangel an Stickstoffverbindungen und die von dem Botrytispilz erzeugten Giftstoffe bei. Aus diesen Gründen ist der Alkoholgehalt in Ausleseweinen umso niedriger, je höher die Zuckerkonzentration des Mostes war.

Die Säuren. Wenn auch die Hefen zur Not Wein- und Äpfelsäuren zu assimilieren vermögen, so ist dieser Vorgang doch für die Praxis ohne jede Bedeutung. Kleine Säuremengen fördern die Gärung; erst große Gaben hemmen sie. Dagegen sind die Essigsäuren oder vielmehr gewisse andere Stoffwechselprodukte der Essigbakterien der Mostvergärung äußerst hinderlich. Auch große Gerbstoffmengen beeinflussen die Gärung ungünstig.

Die Stickstoffverbindungen. Der Stickstoffgehalt selbst in ganz stickstoffarmen Mosten ist immer noch so groß, daß eine flotte Vergärung möglich ist. Ob die Hefe das Traubeneiweiß selbst verwerten kann, ist nicht ganz sicher. Bestimmt weiß man, daß die Hefe die verschiedenartigsten Stickstoffverbindungen zu verwerten vermag. Die Gärung hingegen kann sie nur durchführen in Gegenwart von Aminosäuren. Praktisch gesprochen, nimmt die Hefe auch Ammoniumsalze sehr gern auf, so daß man besonders in Frankreich die Mostgärung durch Ammoniumsalzzusatz (Ammoniumphosphat) zu fördern sucht. In Deutschland ist der Ammoniumsalzzusatz verboten.

Die Mineralstoffe sind für die Hefe unentbehrlich; insbesondere bedarf sie der Phosphate und des Kalis. Aber auch bei den aschenärmsten Mosten ist bisher eine Gärstörung infolge Phosphatmangels nicht beobachtet worden.

Die Gärerzeugnisse. Die Weinhefen vergären Glucose, Fructose und Rohrzucker, welch letzteren sie zuerst invertieren. Glucose wird rascher vergoren als Fructose. Der Theorie nach sollten aus Glucose und Fructose 51,1%, aus Rohrzucker 53,8% Alkohol entstehen. In der Praxis der Weinbereitung erzielt man in Mosten nur Ausbeuten von 43–48, im Mittel von 45%, bei der Umgärung von Weinen 48–51%. Der Alkohol hemmt die Lebensfähigkeit fast aller Organismen. Während der Most nur in seinem Säuregehalt einen natürlichen Schutz hat, der ihn vor Bakterienangriffen so lange schützt, bis die Gärung einsetzt, kann der Wein infolge seines Alkoholgehalts jahrzehntelang gesund erhalten werden, wenn dazu gewisse Kellermaßregeln, wie das Abhalten der Luft, das Einschwefeln u. s. w.

treten. Der im Gärgut entstehende Alkohol hemmt zunächst die Vermehrung der Apiculatushefen. Bei einem Alkoholgehalt von 6—8 Maß-% wird auch die Vermehrung der Weinhefen stark gehemmt; aber erst durch einen Alkoholgehalt von 10 Maß-% wird ihre Vermehrung im allgemeinen endgültig gehindert. Man hat sogar Heferassen gefunden, die sich selbst bei 10—13 Maß-% Alkohol noch vermehren. Um auch die Gärtätigkeit der Hefen aufzuheben, sind 17—18 Maß-% Alkohol nötig. Für die Umgärung von Weinen und für die Bereitung von Süßweinen sind diese Verhältnisse von Bedeutung.

Die Wirkung des Alkohols wird natürlich durch verschiedene andere Umstände stark beeinflußt. Bei hoher Gärtemperatur hemmt der Alkohol die Gärung schon in bedeutend geringerer Verdünnung. Auch die Zuckerkonzentration ist von entscheidendem Einfluß auf die Menge des gebildeten Alkohols. Während Zuckermengen bis etwa 24% fast vollständig vergoren werden, fällt bei höheren Zuckergehalten der Alkoholgehalt wieder, so daß Moste mit 50—60% Zucker überhaupt kaum mehr in Gärung geraten. Hieraus erklärt sich, daß Ausleseweine trotz hohen Zuckergehalts nur wenig Alkohol aufweisen. Wenn die Hefe allmählich den überhaupt möglichen Höchstwert an Alkohol erzeugt hat, geht sie in einen Ruhezustand über; sie besitzt kein Gärvermögen mehr, wohl aber kann sie unter günstigen Bedingungen wieder anfangen zu sprossen. Weine mit weniger als 7 Maß-% Alkohol sind minderwertig und selbst bei sorgfältiger Pflege kaum lange haltbar. Sie werden zweckmäßig gleich als Moste durch Zuckerzusatz verbessert.

Leichte gute Tischweine enthalten 8—10 Maß-% Alkohol, kräftige Weine 11—13%, sehr kräftige Weine 13—15%, während Dessertweine häufig 15—20% Alkohol aufweisen. Hier handelt es sich meist um gespritete Weine. Gute deutsche Weine haben in mittleren Jahren Alkoholgehalte von 75—90 *g*, in sehr guten Jahren sogar 90—120 *g/l*; in den meisten Jahren hingegen bleibt der Alkoholgehalt oft sogar erheblich unter 75 *g*. Dabei zeigen auch deutsche Weine sehr charakteristische Unterschiede; z. B. haben fast in allen Jahren Rheingauer Weine einen um 10 *g* höheren Alkoholgehalt als Moselweine.

Das Kohlendioxyd hemmt die Gärung; es ist daher als ein ausgezeichnetes Frischerhaltungsmittel des Weines zu betrachten. Bei der Schaumweinfabrikation setzt sich die Hefe in der gasdicht verschlossenen Flasche selbst unter einen hohen Kohlendioxyddruck. Sie wird dadurch im Verlauf der Lagerung so geschädigt, daß sie den später bei der sog. Dosage zugesetzten Zucker nicht mehr vergären kann.

Der Jungwein ist gewöhnlich mit Kohlendioxyd gesättigt, das er beim Ausbau mehr oder weniger vollständig verliert. Bringt man beim Abstechen die Weine mit Luft in Berührung, so bleibt wenig Kohlendioxyd zurück. Moselweinen hingegen, die spritzig sein sollen, erhält man ihren Kohlendioxydgehalt in gewissem Maße, indem man sie mit Hilfe des Blasebalgs absticht.

Das Glycerin. Herkömmlicherweise vergleicht man den Alkohol- mit dem Glyceringehalt, wobei man den Alkoholgehalt = 100 setzt. Dieses Alkohol-Glycerin-Verhältnis schwankt in Weinen im großen und ganzen zwischen 7 und 10 oder auch wohl zwischen 6 und 11. Nur wenige Weine unter- und überschreiten diese Werte, wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Von 4423 deutschen Weinen des Jahres 1901—1911 wiesen auf:

3,52%	ein Alkohol-Glycerin-Verhältnis von	2—5,9
8,6 %	„ „ „	6—6,9
70,6 %	„ „ „	7—9,9
10,8 %	„ „ „	10—10,9
5,94%	„ „ „	11—15,9

Besonders hoch ist das Verhältnis in Ausleseweinen, wo es auf 12—20 steigen kann.

Man weiß heute, daß das Glycerin gleichzeitig mit Acetaldehyd aus Zucker gebildet wird (s. Bd. V, 803).

Die Fuselöle (Bd. I, 457). Die höheren Alkohole des Weinfuselöls sind der n-Propylalkohol, der Isobutylalkohol, der inaktive Isoamylalkohol und der aktive Amylalkohol, die sämtlich aus Aminosäuren, den Spaltstücken des Eiweißes, durch die Hefe gebildet werden. Die Weine enthalten in 1 *l* etwa 0,13—0,26 cm^3 Fuselöl.

Auch die Bernsteinsäure wird von der Hefe aus einer Aminosäure, der Glutaminsäure, gebildet. Die Weine enthalten etwa 1 *g/l* Bernsteinsäure.

Aldehyde. Beim Zuckerzerfall während der Gärung wird zuerst Acetaldehyd gebildet, der dann sofort zu Alkohol reduziert wird. Ein geringer Teil entzieht sich dieser normalen Umwandlung und bleibt als Aldehyd im Wein. Später verbindet er sich hauptsächlich mit schwefliger Säure zu der sog. acetaldehydschwefligen Säure.

Auch die Essigsäure ist in geringen Mengen (0,4—0,8 *g/l*) ein normales Nebenerzeugnis der Gärung. Unter ungünstigen Bedingungen, z. B. bei hoher Zuckerkonzentration, erzeugt die Hefe mehr Essigsäure.

Über das Vorkommen von Methylalkohol s. S. 440.

Der Ausbau der Weine. Nach der Gärung klärt sich der Wein allmählich, und schließlich kommt der Zeitpunkt, wo der klare Wein von dem Trub getrennt werden muß, wenn nicht anders die im Trub allmählich eintretenden Zersetzungsvorgänge auch den Wein ungünstig beeinflussen sollen. Das Trennen des Trubes vom Wein (das Abziehen oder Abstechen) ist auch deshalb nötig, um dem Jungwein die Schulung angedeihen zu lassen, die ihn zu einem ausgebauten, reifen Weine machen.

Der Trub besteht aus toten und lebenden Hefezellen und einer Reihe anderer teils toter, teils lebender Keime, wie Sporen der verschiedensten Schimmelpilze, Kahmhefen, zugespitzten Hefen und Bakterien. Die meisten dieser Keime sind gefährliche Schädiger des Weines mit einziger Ausnahme der säureverzehrenden Bakterien. Außerdem finden sich im Trub Zellreste der Beeren, Weinstein und weinsaures Calcium, Eiweiß und andere unbekannte Stoffe. Durch die lebenden Keime wird der Trub fortwährend verändert; so vergärt zunächst die Hefe das von ihr während der Gärung aufgespeicherte Glykogen; alsdann setzt eine Selbstverdauung ein, wobei das Hefeneiweiß zu Albumosen und Peptonen abgebaut wird. Gerade wohl diese Abbaustoffe dienen den Trubbakterien als Nahrung. Sie vermehren sich unter günstigen Umständen so stark, daß die Hefe völlig zersetzt und in unzählig kleine Teilchen zerlegt wird. Die löslichen Stoffe bei dieser Zersetzung geben schließlich dem Wein einen unangenehmen Geruch und Geschmack; die unlöslichen Stoffe trüben den Wein oder machen ihn schleimig. Deshalb ist es eine der wichtigsten Aufgaben der Kellerwirtschaft, zur richtigen Zeit den Wein von der Hefe zu trennen (erster Abstich). Im allgemeinen ist ein etwas zu frühes Abstechen weit weniger schädlich als ein zu spätes. Gesunde Hefe in gesundem Weine dürfte allerdings kaum Schaden anrichten; schönt man doch häufig Weine mit gesundem Geläger. Auch bei säurereichen Weinen ist ein allzufrühes Abstechen nicht angebracht, weil man dadurch leicht eine Verhinderung oder doch Verzögerung der Äpfel-Milchsäuregärung herbeiführt. Alkoholreiche Weine können länger auf der Hefe liegen bleiben als alkoholarme. Dagegen müssen Weine von kranken oder faulen Trauben möglichst bald abgezogen werden. Im allgemeinen sticht man in Deutschland die Weine im Dezember oder Januar ab.

Das Abziehen erfolgt in der Weise, daß der klare Wein durch das Zapfloch dem alten Fasse entnommen und in ein anderes Faß übergeführt wird. Je nach seiner Beschaffenheit wird der Jungwein dabei mehr oder weniger mit Luft in Berührung gebracht und auf jeden Fall eingeschwefelt. Heute zieht man den Wein mit Hilfe der Pumpe ab. Will man dabei sehr stark lüften, so schraubt man an den Zapfhahn eine Brause; der Wein, der durch die Brause strömt, wird stark gelüftet und fällt in ein untergesetztes Gefäß (Brenke), in das der Saugschlauch der Pumpe taucht. Die Pumpe führt dann den Wein mit Hilfe des Druckschlauchs in das Spundloch des neuen Fasses, in das man zur noch stärkeren Lüftung ein

Reißrohr einsetzt. Will man nicht so stark lüften, so läßt man Brause und Reißrohr weg. Soll ganz wenig gelüftet werden, so schraubt man an den Druckschlauch ein langes Rohr, das bis auf den Boden des Fasses reicht, und pumpt den Wein vorsichtig ohne Zwischenschaltung einer Brenke von Faß zu Faß. Soll die Luftberührung ganz ausgeschaltet werden, so werden beide Fässer mit Zapfhähnen versehen und diese durch eine Schlauchleitung verbunden. Liegen die Fässer gleich hoch, so füllt sich beim Öffnen der Hähne das neue Faß bis zur Hälfte von selbst; der Rest wird mit Hilfe eines Blasebalgs, der in dem Spundloch des alten Fasses befestigt wird, in das neue Faß hinübergedrückt. Welches Verfahren man beim Weine wählt, hängt ab von dem Luftbedürfnis des Weines. Junge Weine, die rasch ausgebaut werden sollen, brauchen eine starke Lüftung. Edle Weine, die sich langsam ausbauen, werden weniger gelüftet. Auch die Art des Weines spielt bei der Lüftung eine große Rolle; so werden z. B. die Moselweine vor der Luftberührung möglichst bewahrt.

Das Geläger des 1. Abstiches enthält noch rund 50% Wein. Es wird deshalb in starke Doppelsäcke gefüllt und sehr vorsichtig abgepreßt. Der so gewonnene Hefepreßwein schmeckt eigentümlich rauh und kratzend. Die abgepreßte Hefe wird mit Wasser versetzt und gebrannt; sie liefert den Hefebranntwein und als Nebenprodukt den Önanthäther (Bd. **VIII**, 839).

Während der Gärung darf das Faß nicht voll sein, damit durch das entweichende Kohlendioxyd Wein nicht aus dem Fasse gerissen wird. Sowie die stürmische Gärung vorüber ist, wird der Wein zum ersten Male aufgefüllt. Das zweite Auffüllen wird nach dem ersten Abstich nötig. Durch die Entfernung des Hefegelägers fehlen an einem 1000-*l*-Faß 20—40 *l* Wein, die jetzt ersetzt werden müssen. In großen Kellern bestimmt man von 25—50 Gebinden eines als Füllwein. Man benutzt dazu ein Faß mittlerer Güte. Auch später ist für das Vollfüllen der Fässer Sorge zu tragen, weil sich sonst Kahm auf der Oberfläche des Weines bildet. Ausgeführt wird das Auffüllen in der Weise, daß man den Spund losschlägt, den Spiegel des Weines mit einem Kerzenlicht beleuchtet, dann Wein mit der Füllkanne auffüllt bis zum Rande des Spundloches oder, wenn sich Kahm gebildet hat, diesen durch Überfließenlassen mit Wein herausspült und endlich den Spund wieder festschlägt. Der Spund muß in den Wein tauchen, um sich und das Spundloch stets feucht zu halten und so einen luftdichten Abschluß gegen das Faßinnere zu bilden.

Wenn auch durch den ersten Abstich die Hauptmenge der Hefe entfernt worden ist, so setzt der Jungwein immer noch Trubstoffe ab. Diese werden durch den zweiten und die folgenden Abstiche entfernt. Den zweiten Abstich gibt man 6—8 Wochen nach dem ersten. Der dritte Abstich erfolgt gewöhnlich im folgenden Herbst. Mit diesem Abstich verbindet man in der Regel eine Schönung oder auch eine Filtration. Von nun an sticht man gewöhnlich jährlich nur einmal ab, bis der Wein so weit ausgebaut ist, daß er auf Flaschen gefüllt werden kann.

Geringwertige Weine können bei langem Lagern nichts gewinnen. Ihr Bestes, ihre jugendliche Gäre, geht sogar ziemlich bald verloren. Sie müssen rasch ausgebaut werden. Bei guten Gewächsen darf man den Ausbau nicht in derselben Weise erzwingen. Man muß sie schonend behandeln. Hier die rechten Maßregeln (Abstechen, Schwefeln, auf Flaschen ziehen) zu treffen, ist die Hauptkunst eines erfahrenen Kellermeisters.

Weine, die von kranken oder faulen Trauben stammen, müssen häufiger und rascher hintereinander abgestochen werden als gesunde, reife Weine. Auch der Säuregehalt der Weine spielt eine Rolle beim Abstechen. Säurearme Weine aus reifen Trauben müssen frühzeitig unter reichlichem Einschwefeln abgestochen werden. Bei säurereichen Weinen sucht man den ersten Abstich möglichst hinauszuschieben, um den natürlichen Säurerückgang zu fördern. In Kellern, die das ganze Jahr eine recht gleichmäßige Temperatur zeigen, ist man für die Wahl der Zeit zu den Abstichen von den Schwankungen der Außentemperatur unabhängig. In Kellern, die

sich im Sommer stark erwärmen, muß beim Abstechen darauf geachtet werden, daß durch Temperaturschwankungen der Trub nicht wieder aufgewirbelt wird.

Durch die Schulung verändert sich allmählich die ganze Art des Weines. An Stelle des Geschmacks und Geruchs nach Hefe und Gärungsbuketten tritt ein zarter und reiner Weingeschmack und -geruch; dabei nimmt der Wein eine schöne grünliche bis goldgelbe Färbung an. Schließlich soll der Wein vollständig klar sein und sich bei mäßigen Temperaturschwankungen und bei Lufteinwirkung nicht mehr trüben, so daß er auf Flaschen gefüllt werden kann. Auf der Flasche erlangt der Wein erst seine volle Güte und hält sich eine bestimmte Zeit lang (Flaschenreife). Je minderwertiger der Wein, umso früher altert er. Deshalb sollen Landweine schon im ersten, spätestens aber im dritten Jahre getrunken werden. Mittelweine brauchen zum Ausbau 2—3 Jahre und halten sich etwa 10 Jahre. Die vornehmsten Gewächse brauchen zum Ausbau 3—10 Jahre, halten sich aber dafür auch auf der Flasche 20—40 Jahre. Schließlich aber altert jeder Wein, wobei er an Güte abnimmt, firn und gezehrt wird. 100 Jahre alte Weine sind stets minderwertig; dies liegt daran, daß diese Weine zu lange auf dem Faß lagerten; denn die Erkenntnis, daß gute Weine zu einem bestimmten Zeitpunkte auf Flaschen gebracht werden müssen, ist noch nicht sehr alt. Auch Flaschenweinen muß eine richtige Pflege zuteil werden; insbesondere müssen sie nach etwa 10—15 Jahren mit neuen Korken versehen werden, weil die alten Korke allmählich ihre Elastizität verlieren und vermodern.

Das Schwefeln der Weine. Seit alters her erfolgt das Einbrennen oder Einschwefeln der Weine durch Verbrennen von Schwefel. Jeder normale Wein hat zu seinem Ausbau Schwefeldioxyd nötig. Gewöhnlich wird der Schwefel im leeren oder teilweise gefüllten Faß verbrannt und dann das Faß mit Wein nachgefüllt. Die hierzu verwendeten Schwefelschnitten sind 2—3 *cm* breite und 15—22 *cm* lange Streifen von Asbest, die durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel mit ihm überzogen worden sind.

Man unterscheidet abtropfende und nicht abtropfende Schnitten. Die abtropfenden Schnitten sind mit einer so dicken Schicht Schwefel überzogen, daß beim Anzünden der größte Teil des Schwefels in flüssiger Form abtropft und seinem eigentlichen Zwecke verlorengeht. Die nicht abtropfenden Schnitten sind deshalb vorzuziehen. Abtropfende Schnitten wiegen 10—30 *g*, nicht abtropfende 3—6 *g*. Die rein gelbe Farbe der Schnitten bietet eine gewisse Gewähr für die Reinheit des Schwefels. Graue, braune oder Gewürzschwefelschnitten soll man nicht verwenden.

Gewöhnlich geht man beim Einbrennen so vor, daß man einen Schwefelspan an einen Draht hängt, ihn entzündet und mit Hilfe des Drahtes durch das Spundloch ins Faß einführt. Nach dem Erlöschen zieht man den Draht aus dem Fasse heraus, entfernt die daran hängende Asche der Einlage und verbrennt in gleicher Weise eine neue Schnitte. Mitunter benutzt man auch besondere Aufbrennrohre. Mit ihrer Hilfe verbrennt man Schwefel außerhalb des Fasses und leitet dann die Verbrennungsgase durch Röhren, die wie Kamine wirken, ins Faß.

Beim Verbrennen der Schnitten wird ein großer Teil des Schwefels (10—60%) zu Schwefeldioxyd oxydiert; ein Teil verdampft und schlägt sich als fein verteiltes, weißliches Pulver nieder, und ein je nach Dicke der Schnitten sehr verschieden großer Anteil tropft ab. Im Fasse erlischt der Schwefelspan, wenn etwa $^1/_3$ des vorhandenen Sauerstoffs verbraucht ist. Wie groß der Anteil des Schwefeldioxyds ist, der vom Wein aufgenommen wird, hängt von der Art des Einfüllens des Weines ins Faß ab. Im allgemeinen kann man annehmen, daß beim Verbrennen von 1 *g* Schwefel auf 1 *hl* Faßraum 1 *l* Wein 3—17, im Mittel 10 *mg* SO_2 zugeführt werden. Die Schwierigkeiten, dem Weine im Faß durch Verbrennen von Schwefelschnitten bestimmte Mengen von Schwefeldioxyd zuzuführen, haben zum Gebrauch gasförmigen Schwefeldioxyds und von Sulfiten geführt. Sehr bewährt hat sich die von den Seitz-Werken, Kreuznach, hergestellte Dosierungsvorrichtung. Wie aus Abb. 133 und 134 hervorgeht, wird das flüssige Schwefeldioxyd aus den im Handel befindlichen Stahlbomben in ein gläsernes Meßgefäß übergeführt, das eine Teilung trägt und bestimmte Mengen abzumessen gestattet. Nach Füllung des Meßzylinders werden die Ventile geschlossen; das Meßglas wird abgeschraubt, mit dem Verteiler verbunden und das Schwefeldioxyd nach dem Öffnen des Ventils durch eine Schlauchleitung dem Faß zugeführt.

Noch einfacher ist die Verwendung von Sulfiten. In Deutschland ist nur der Gebrauch des Kaliumpyrosulfits, $K_2S_2O_5$, gestattet, das theoretisch einen Gehalt von 57,5% SO_2 aufweisen müßte. Den praktischen Ansprüchen genügen Präparate von 50% SO_2. Man schlägt abgewogene Mengen dieses Salzes in Leinwandläppchen ein und hängt diese an einem Faden in das Faß.

Die Wirkung des Schwefeldioxyds im Wein beruht: 1. Auf seiner starken Reduktionskraft. Es vermag in Weiß- und Rotweinen das Braunwerden zu verhindern, ja sogar braungewordene Weine wieder aufzuhellen. In der Praxis werden alle Jungweine, um das Braunwerden zu verhindern, kräftig eingebrannt. Die Befürchtung, daß Rotweine durch mäßige Gaben von Schwefeldioxyd entfärbt werden, ist nicht begründet; im Gegenteil, richtig eingebrannte rote Jungweine bauen sich

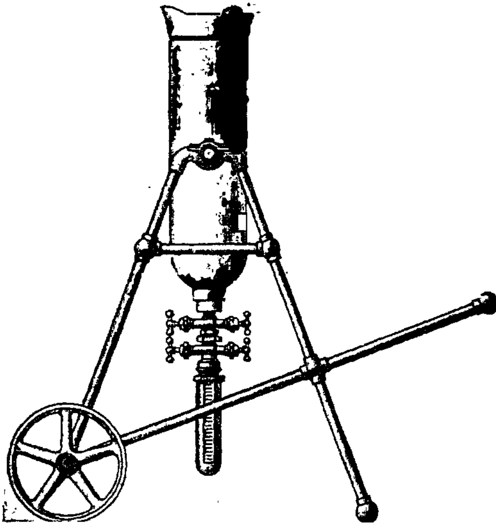


Abb. 133. Schwefeldioxyd-Dosierungsapparat der SEITZ-WERKE G. M. B. H., Kreuznach.

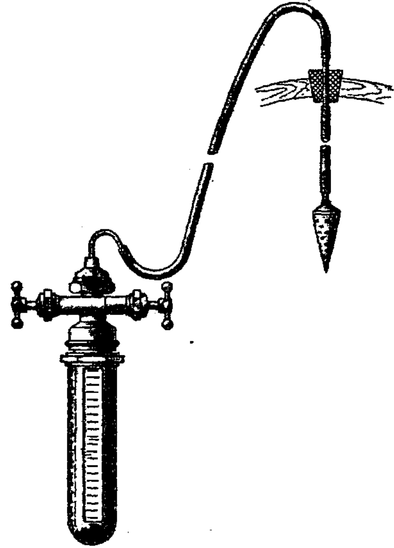


Abb. 134. Schwefeldioxyd-Dosierungsapparat der SEITZ-WERKE G. M. B. H., Kreuznach.

später zu Weinen mit leuchtenderem Rot aus als nicht geschwefelte. 2. Auf einer starken Giftwirkung gegen niedere Organismen. Es dient zur Niederhaltung der Kahm- und Schimmelpilze sowie sämtlicher Bakterien.

Man wendet demgemäß das Schwefeldioxyd in folgenden Fällen an:

Behandlung der Gebinde. Weinfässer, leer aufbewahrt, werden alsbald von Schimmelpilzen und Essigbakterien befallen. Deshalb müssen leere Fässer alle 4–8 Wochen eingeschwefelt werden. Hierdurch werden die Organismen an ihrer Entwicklung genügend stark gehemmt. Da aber allmählich aus Schwefeldioxyd sich Schwefelsäure bildet und diese im Laufe der Zeit tief ins Faßholz eindringt, so müssen solche Fässer, bevor sie wieder mit Most oder Wein gefüllt werden, sorgfältig von der aufgespeicherten Schwefelsäure befreit werden; dies geschieht durch mehrwöchiges Auslaugen mit Wasser, Brühen mit verdünnter Sodalösung, Ausdämpfen u. s. w. Wird die Schwefelsäure vor der Füllung mit Wein nicht aus dem Fasse entfernt, so nimmt der Wein allmählich die Schwefelsäure auf und wird schwefelsäurefirn.

Das Einbrennen der Moste und Maischen. In Deutschland spielt dieses Verfahren eine untergeordnete Rolle, weil man wegen des hohen Säuregehalts der Moste die säureverzehrenden Bakterien schonen muß, die gegen Schwefeldioxyd sehr empfindlich sind. Dagegen werden in südlichen Ländern, wo säurearme Trauben erzeugt werden und es von Wichtigkeit ist, die vorhandene Säure dem Weine zu erhalten, die Moste und Maischen mit großem Vorteil eingebrannt, besonders seitdem man gelernt hat, reingezüchtete Hefen an Schwefeldioxyd zu gewöhnen (sog. Sulfithefen) und mit ihnen stark geschwefeltes Gärgut glatt zu vergären. Wie alle Gifte, so wirkt auch Schwefeldioxyd in geringen Mengen (bis 20 *mg/l*) gärungsbeschleunigend, 50 *mg* verzögern den Eintritt der Gärung um 3–4 Tage, 100 *mg* um 10 Tage; erst bei Mengen von mehr als 400 *mg/l* SO_2 bleibt die Gärung sicher aus.

In Deutschland schwefelt man nur Moste aus sehr faulen, verschimmelten oder sonst kranken Trauben ein, um den Beginn der Gärung um einige Tage zu verzögern. Während dieser Zeit setzt

sich der größte Teil der Trubstoffe ab, so daß der klare Most abgezogen und mit einer Sulfithefe vergoren werden kann.

Schwefelung der Weine während des Ausbaues. Da die Jungweine beim Stehen an der Luft innerhalb kürzerer oder längerer Zeit mehr oder weniger braun werden, schwefelt man sie, je nach dem Grade ihrer Neigung zum Braunwerden, mehr oder weniger kräftig ein. Bei jedem späteren Abstiche wird der Wein immer wieder, allerdings schwächer, eingebrannt als das erstemal. Das dem Weine zugeführte Schwefeldioxyd wird zum Teil sehr rasch zu Schwefelsäure oxydiert; ein anderer Teil lagert sich an den Acetaldehyd an zu $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$, oxyäthylschwefliger Säure, die auch als gebundene schweflige Säure bezeichnet wird. Ein kleiner Teil des Schwefeldioxyds bleibt als solches im Wein und wird als freie schweflige Säure bezeichnet.

Im menschlichen Organismus wird Schwefeldioxyd rasch zu Schwefelsäure oxydiert. Es verursacht beim Genuß von Mengen, wie sie im Wein vorkommen, keine Allgemeinvergiftung (Kopfschmerz, Betäubung u. s. w.), so daß gesundheitliche Bedenken gegen das Schwefeln der Weine nicht vorliegen. Im allgemeinen werden in zuckerfreien Weinen in Deutschland 200 *mg/l* gesamte (davon 50 *mg/l* freie) schweflige Säure geduldet. Ausleseweine enthalten mitunter 300—500 *mg/l* gesamte schweflige Säure.

Hingewiesen sei ferner auf das Verfahren von F. HOSTETTLER, Bern (*Schwz. P.* 117347; *A. P.* 1625542), das in der Schweiz in großem Maßstabe angewandt wird. Most aus weißen Trauben oder Früchten wird mit SO_2 versetzt, wodurch Pektine gefällt und die Gärung verhindert wird. Der Saft wird dann schwach angewärmt und läuft über eine Kolonne, in die feuchte Luft von unten eingeblasen wird, wodurch eine restlose Entfernung des SO_2 erfolgt und steriler Most erhalten wird, der entweder als solcher in Flaschen abgefüllt oder mit Reinzuchthefe zu Wein vergoren wird. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man den geschwefelten Most in gewöhnlichen Holzfässern transportieren, ihn beliebig lange einkellern und erst kurz vor seinem Verbrauch verarbeiten kann.

Die Verbesserung. Durch die Verbesserung soll ein Mangel oder ein Überschuß an Säure oder ein Mangel an Zucker oder Alkohol beseitigt werden. Welche Verfahren hierfür zulässig sind, ist in den meisten Ländern gesetzlich festgelegt.

Veränderung des Säuregehalts. Verfahren der Säurevermehrung. Sind die Trauben zu säurearm, wie dies in südlichen Ländern häufig vorkommt, so setzt man den Mosten und Maischen am besten noch vor der Gärung Weinsäure (seltener Citronensäure) zu. Da ein Teil der zugesetzten Weinsäure als Weinstein wieder ausfällt, so braucht man zur Erhöhung des Säuregehalts der Moste um 1‰ etwa 150 *g* Weinsäure für 100 *l*. In Deutschland ist dieses Verfahren verboten.

Älter ist das Verfahren des Gipsens, an dessen Stelle neuerdings auch das Phosphatieren (Zusatz von sekundärem Calciumphosphat) getreten ist. Der zur Maische zugesetzte Gips (150—300 *g*/100 *l*) setzt sich teilweise mit dem Weinstein zu unlöslichem Calciumtartrat, Kaliumsulfat und in Lösung bleibender Weinsäure um, so daß sich dadurch der Säuregehalt in der Regel um etwa 0,5—0,6‰ erhöht. Da in den meisten Ländern heutzutage die Weine nicht mehr Schwefelsäure enthalten dürfen, als 2 *g/l* Kaliumsulfat entspricht, so ist dadurch dem unmäßig starken Gipsen Einhalt geboten. In Deutschland ist das Gipsen und Phosphatieren nicht gestattet.

Säureverminderung. In nördlichen Ländern hat man meist einen zu hohen Säuregehalt zu beklagen. Um ihn herabzusetzen, stehen in Deutschland verschiedene Wege offen: *a)* die Verbesserung mit Zuckerlösung; *b)* der biologische Säurerückgang; *c)* die Entsäuerung mit kohlensaurem Calcium. Hier soll zunächst nur das letzte Verfahren besprochen werden. Auf die beiden andern Verfahren wird später (S. 453) ausführlich eingegangen werden.

Die Entsäuerung, fälschlicherweise Chaptalisieren genannt, besteht darin, mit alkalischen Stoffen einen Teil der Säuren zu neutralisieren. Bisher hat sich von allen vorgeschlagenen Mitteln nur das reine, gefällte kohlensaure Calcium bewährt, das auch in Deutschland allein zulässig ist. Seine Wirkung besteht darin, daß es sich mit löslichen Tartrat-Ionen zu unlöslichem Calciumtartrat umsetzt, während Kohlendioxyd entweicht. Meist begnügt man sich mit einer 2—3‰igen Entsäuerung. Aber auch schon Entsäuerungen um 0,5—2‰ rufen häufig eine sehr deutliche Herabsetzung des sauren Geschmacks im Weine hervor, weil durch dieses Verfahren gerade der am sauersten schmeckende Bestandteil des Weines, die Weinsäure, entfernt wird. In seltenen Fällen entsäuert man um 4‰, und nur in ganz abnorm zusammengesetzten Weinen mit sehr hohen Gehalten an Weinsäure kann man noch höher gehen. Man entsäuert entweder, um einem sauren Wein seinen

Naturweincharakter zu erhalten oder um in einem mit Zuckerwasser verbesserten Wein die immer noch zu hohe Säure noch weiter herabzusetzen. Bei der Entsäuerung wird der titrierbare Säuregehalt fast der theoretischen Berechnung entsprechend herabgesetzt; der saure Geschmack hingegen, der gemessen wird durch die Wasserstoffionenkonzentration, sinkt, weil gerade die stärkste Säure entfernt wird, in bedeutend höherem Maße. Neuerdings hat man auch empfohlen, die Moste, allerdings nie mehr als um 1–2‰, zu entsäuern.

Will man einen Wein entsäuern, so führt man zunächst Vorproben aus, d. h., man entsäuert je 1 *l* Wein um ½, 1, 2, 3‰ u. s. w., indem man zu je 1 *l* Wein abgewogene Mengen von 0,33, 0,67, 1,33, 2 *g* u. s. w. kohlensaures Calcium gibt. Durch kräftiges Schütteln bringt man das Salz in Lösung, füllt dann gewöhnliche Weinflaschen mit den einzelnen Proben, lagert sie verschlossen 8–14 Tage im Keller und unterzieht sie dann einer vergleichenden Kostprobe, nach deren Ausfall man die Höhe der für die Hauptmenge des Weines zu wählenden Entsäuerung bemißt. Die praktische Ausführung der Entsäuerung ist sehr einfach. Man berechnet, wie viel *g* kohlensaures Calcium man für die ganze Weinmenge nötig hat. Diese Menge rührt man mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an und gibt ihn anteilweise in das nicht ganz volle Faß. Schließlich rührt man den Wein tüchtig um, füllt das Faß wieder voll und setzt den Spund zunächst nur lose, nach einigen Tagen aber wieder fest auf. Nach einigen Wochen wird der Wein vom ausgeschiedenen Calciumtartrat abgezogen.

Die Zuckerung. Durch den Zusatz von Zucker oder von Zuckerlösung soll die mangelhafte Zusammensetzung des Mostes oder Weines so verbessert werden, daß der verbesserte Wein schließlich hinsichtlich seines Alkohol- und Säuregehalts dem Weine aus reifen Trauben nahekommt. Dabei handelt es sich: *a)* entweder um Zucker- (Alkohol-) Mangel oder *b)* um Säureüberschuß oder *c)* gleichzeitig um Zuckermangel und Säureüberschuß. Im ersten Falle setzt man nur Zucker zu, im zweiten und dritten Falle Zucker, in Wasser gelöst. Die Zuckerung spielt fast in allen deutschen Weinbaugebieten eine sehr wichtige Rolle, weil es nur hierdurch gelingt, in den vielen, schlechten Jahren aus den unreifen Trauben genußfähige Weine zu erzeugen. Wenn man durch die Zuckerung auch die Blume, die Fülle und die Art guter Jahrgänge nicht erzeugen kann, so werden doch die verbesserten Weine im Geruch und Geschmack wesentlich gehoben, indem sie voller, runder und harmonischer werden. Zur Verbesserung darf nur technisch reiner, nicht färbender Rüben-, Rohr-, Invert- und Stärkezucker verwendet werden. Praktisch kommt fast nur reiner Rübenzucker in Frage. Weißer Kandis wird manchmal bei der Schaumweinherstellung verwendet. Die Verbesserung kann ausgeführt werden nicht nur am Moste, sondern auch am Weine. Zuckert man vor oder während der Gärung, so spricht man von Herbstverbesserung; zuckert man Weine nach Ablauf der Hauptgärung, so daß eine zweite Gärung eingeleitet werden muß, so spricht man von Umgärung.

Herbstverbesserte Weine sind von typischerer Art als umgegorene. Diese schmecken charakterloser und zeigen einen eigentümlichen, oft bitterlichen Gärton. Die Umgärung wird angewendet nur bei den geringsten Weinen, die an Art, im Geruch und Geschmack nichts zu verlieren haben; für gewöhnlich soll der Winzer die Moste verbessern; denn die Herbstverbesserung ist für den einfachen Mann ohne Mühe durchzuführen, während die Umgärung gewisse technische Einrichtungen unbedingt erfordert.

Die Umgärung ist in der Hand des erfahrenen und umsichtigen Fachmannes, dem auch alle neuzeitlichen Einrichtungen zur Verfügung stehen, dennoch ein Mittel, um gerade die kleinsten Naturweine aus bestimmten Massengewächsen in gefällige, hellfarbige und spritzige Tischweine überzuführen. Der kleine Winzer hat mit ihr in der Regel Mißerfolge zu verzeichnen. Gestattet ist die Herbstverbesserung

von Beginn der Lese bis zum 31. Januar des folgenden Jahres, die Umgärung vom 1. Oktober bis 31. Januar.

Die Trockenzuckerung (Chaptalisieren). Sie kommt im allgemeinen nur bei Mosten mit niedrigem Säuregehalt in Frage. Massengewächse aus den geringsten Lagen darf man auf etwa 70° OE., gewöhnliche Landweine auf etwa 75—80° und Mittelgewächse auf etwa 85—95° zuckern.

Zur Berechnung des Zuckerzusatzes muß man das Mostgewicht des zu verbessernden Mostes $= a^0$ OE. und das Mostgewicht eines Mostes, gewonnen aus derselben Lage in guten Jahrgängen, $= b^0$ OE. kennen. Die Erhöhung des Mostgewichts (oder des Alkoholgehaltes des Weins) beträgt also $e = b - a^0$ OE. (oder $b - a$ *g* Alkohol je *l*).

Wieviel *l* Naturmost $= x$ und wieviel *kg* Zucker $= y$ sind zu nehmen, um 100 *l* verbesserten Most zu erhalten? Da 1 *kg* Zucker in gelöstem Zustande 0,6 *l* Raum einnimmt, so erhalten wir die Gleichung 1) $x + 0{,}6y = 100$. Ferner liefert 1 *l* Naturmost 0,001 *a kg* Alkohol, und 1 *kg* Zucker liefert 0,45 *kg* Alkohol. Da die Alkoholmenge des Naturmostes, vermehrt um die aus dem Zucker gelieferte Menge, gleich sein muß der Alkoholmenge in dem verbesserten Most, so erhalten wir die Gleichung 2) $ax + 450y = 100(a + e)$. Hieraus berechnet sich $y = \frac{100\,e}{450 - 0{,}6\,a}$. Da a in der Praxis zwischen 30 und 70° OE. beträgt, so schwankt y zwischen 0,231 e (für $a = 30^0$) und 0,245 e (für $a = 70^0$). Als Mittel nimmt man stets den Wert $y = 0{,}24\,e$, d. h. um bei der Trockenzuckerung den Alkoholgehalt um 1 *g/l* (oder das Mostgewicht um 1° OE.) zu erhöhen, sind für 100 *l* Gärgut 0,24 *kg* Zucker nötig. Die nötige Mostmenge (in *l* ausgedrückt) hierfür beträgt: $x = 100 - 0{,}6\,y$.

Die Verbesserung mit wässeriger Zuckerlösung (Gallisieren). Es dürfen zu je 75 *l* Most oder Wein in keinem Falle mehr als 25 *l* Zuckerlösung zugesetzt werden. Der Wasserzusatz richtet sich nach dem Säuregehalt des Mostes. Während man Moste unter 10‰ nur trocken zuckern soll, darf man Moste von 15‰ und mehr Säure mit 25% Zuckerlösung versetzen. Man wird also Moste von 11, 12, 13 und 14‰ Säure mit 5, 10, 15 und 20% Zuckerlösung verbessern. Eine genauere Berechnung ist für die Praxis wertlos. Bei der Umgärung von Wein liegt die Sache nicht so einfach, weil hier noch darauf geachtet werden muß, ob der Wein noch von selbst seine Säure abbauen wird oder nicht.

Es genügt, Berechnungen für 5-, 10-, 15-, 20- und 25%ige Verbesserungen aufzustellen. Da hierdurch auch das Mostgewicht entsprechend der Verdünnung herabgesetzt wird, so ist dies bei der Zuckerberechnung wohl zu berücksichtigen.

Vermehrt man 95, 90, 85, 80 oder 75 *l* Most auf 100 *l*, so sinkt das ursprüngliche Mostgewicht um $^1/_{20}$, $^2/_{20}$, $^3/_{20}$, $^4/_{20}$ oder $^5/_{20}$. Dieses verringerte Mostgewicht sei als Zwischenmostgewicht z bezeichnet. Die gewünschte Erhöhung e berechnet sich aus dem Unterschied zwischen gewünschtem Mostgewicht b und Zwischenmostgewicht, also $e = b - z$.

Bei Trockenzuckerung soll erhöht werden das ursprüngliche Mostgewicht; bei Zuckerwasserzusatz soll erhöht werden das Zwischenmostgewicht um Grade OECHSLE oder *g* Alkohol je *l*	Um 100 *l* gezuckerten Most oder Wein zu erhalten, sind zu nehmen							
	bei Trockenzuckerung		bei Vermehrung um					
	Naturmost (Wein) *l*	Zucker *kg*	5% Wasser *l*	10% Wasser *l*	15% Wasser *l*	20% Wasser *l*	25% Wasser *l*	5, 10, 15, 20 und 25% Zucker *kg*
10	98,5	2,5	3,5	8,5	13,5	18,5	23,5	2,5
12	98,0	3,0	3,0	8,0	13,0	18,0	23,0	3,0
15	97,5	3,5	3,0	8,0	13,0	18,0	23,0	3,5
18	97,5	4,5	2,5	7,5	12,5	17,5	22,5	4,0
20	97,0	5,0	2,5	7,5	12,5	17,5	22,5	4,5
22	96,5	5,5	2,0	7,0	12,0	17,0	22,0	5,0
25	96,5	6,0	1,5	6,5	11,5	16,5	21,5	5,5
28	96,0	6,5	1,5	6,5	11,5	16,5	21,5	6,0
30	96,0	7,0	1,0	6,0	11,0	16,0	21,0	6,5
32	95,5	7,5	1,0	6,0	11,0	16,0	21,0	7,0
35	95,0	8,5	—	5,0	10,0	15,0	20,0	8,0
38	94,5	9,0	—	5,0	10,0	15,0	20,0	8,5
40	94,5	9,5	—	4,5	9,5	14,5	19,5	9,0
42	94,0	10,0	—	4,5	9,5	14,5	19,5	9,5
45	93,5	11,0	—	4,0	9,0	14,0	19,0	10,0
48	—	—	—	3,5	8,5	13,5	18,5	10,5
50	—	—	—	3,5	8,5	13,5	18,5	11,5

Nun liefert 1 *kg* Zucker 0,45 *kg* Alkohol, oder 1 *kg* Alkohol wird aus 2,22 *kg* Zucker gebildet. Um also das Zwischenmostgewicht um e^0 OE. (oder den Alkoholgehalt um *e g/l*) zu erhöhen, sind $y = 0{,}222\,e$ *kg* Zucker nötig. Die nötige Wassermenge *w* und die nötige Most- und Weinmenge *x* beträgt also bei der

5%igen Verbesserung	$w = 5 - 0{,}6\,y$	und $x = 95$
10% " "	$w = 10 - 0{,}6\,y$	" $x = 90$
15% " "	$w = 15 - 0{,}6\,y$	" $x = 85$
20%igen Verbesserung	$w = 20 - 0{,}6\,y$	und $x = 80$
25% " "	$w = 25 - 0{,}6\,y$	" $x = 75$

Um dem Praktiker diese Rechnungen zu ersparen, genügt ein Blick auf die Tabelle S. 454, die ohne weiteres abzulesen gestattet, wie viel Most oder Wein, Zucker (und Wasser) zu nehmen ist — sei es für das Chaptalisieren oder für das Gallisieren.

Zuckerung der Rotweinmaischen. Der Zuckerzusatz darf nur zur vollen Maische erfolgen, d. h. es darf nicht ein Teil des Saftes entfernt sein. Da die Maische 70—80% Most enthält, so richtet man den Zucker- und Wasserzusatz nach diesem Ausbeuteverhältnis.

Beispiele: Ein Rieslingmost von 60° OE. und 12‰ Säure von der Mosel sei zu verbessern. Gute Jahre bringen in der gleichen Lage Moste von 80 OE. und 10‰ Säure. Wir wählen eine 10%ige Verbesserung; also Zwischenmostgewicht: $60 - \frac{60}{10} = 54^0$.

Erhöhung	$80 - 54 = 26$	Wassermenge	$10 - 5{,}8 \cdot 0{,}6 = 6{,}5\,l$
Zuckermenge	$0{,}222 \cdot 26 = 5{,}8\,kg$	Mostmenge	$= 90{,}0\,l$

Ein Pfälzer Traminiermost mit 55° OE. und 9‰ Säure sei zu verbessern. In guten Jahren Mostgewichte von 85° OE. und 8‰ Säure. Hier kommt nur Trockenzuckerung in Frage Erhöhung $85 - 55 = 30^0$ OE., Zuckermenge $0{,}24 \cdot 30 = 7{,}2$ *kg*, Mostmenge $100 - 0{,}6 \cdot 7{,}2 = 95{,}7$ *l*.

Durchführung der Zuckerung. Bei der Trockenzuckerung bringt man den Zucker in einen Korb und hängt diesen so in einen mit dem Most gefüllten Bottich, daß er etwa 20 *cm* in die Flüssigkeit eintaucht. Der Zucker löst sich, und die schwere Zuckerlösung sinkt zu Boden, so daß nun der Most rasch die Auflösung der ganzen Zuckermenge besorgt. Beim Gallisieren löst man den Zucker in gleicher Weise zunächst im Wasser und gibt dann die wässerige Zuckerlösung zum Most. In großen Betrieben löst man den Zucker wohl auch durch Einleiten von Dampf in das Wasser. Das hat den Vorteil, daß man dadurch die Zuckerlösung gleichzeitig erwärmt, was besonders bei Umgärungen sehr zweckmäßig ist.

Ist die Zuckerung ausgeführt, so muß für rasches Einsetzen der Gärung Sorge getragen werden. Bei Mosten hat dies keine Schwierigkeiten. Sie tritt hier gewöhnlich ebenso rasch ein wie bei Naturmosten, auch ohne Zusatz von Reinhefe. Anders liegt es bei Umgärungen. Hier ohne fremde Hefe zu arbeiten, führt fast sicher zu Mißerfolgen. Man setzt deshalb flüssige Weinhefe oder besser vorgezüchtete Weinhefe zu. Da sich die Hefe im alkoholhaltigen Wein sehr viel schwerer vermehrt als im Most, so ist besonders für reichlichen Hefezusatz Sorge zu tragen. Die hierfür in den Lehrbüchern gewöhnlich angegebenen Mengen sind viel zu gering. Man verfährt vielmehr folgendermaßen: In ein 150-*l*-Faß werden 100 *l* Wein und 15 *kg* Zucker gebracht und hierauf das Gärgut durch Einleiten von Wasserdampf entgeistet und entkeimt. Nachdem sich die Flüssigkeit auf 20—30° abgekühlt hat, wird eine in etwa 2 *l* entkeimten Mostes vorgezüchtete Hefe-Reinkultur zugegeben. Nach 2—4 Tagen tritt stürmische Gärung ein. Nun bringt man den ganzen Ansatz zu 900 *l* gezuckerten Weines. Die Gärtemperatur soll mindestens 15, besser 20° betragen. Tritt hier nach 3—4 Tagen die Hauptgärung ein, so verteilt man die 1000 *l* gärenden Weines auf 6 Fuder (zu je 1000 *l*), diese nach einigen Tagen auf 18—20 Fuder, sodann auf 50 und schließlich auf 100 Fuder. Macht man auf diese Weise die Vermehrungsstaffel immer kleiner, so gelingt es fast mit Sicherheit, eine flotte Durchgärung zu erzielen, ohne daß Zuckerreste im Weine verbleiben. Nach etwa 3 Wochen hat sich die Hefe abgesetzt; der Wein kann abgezogen und in den kalten Lagerkeller übergeführt werden.

Das Klären der Weine. Nur in einzelnen Gegenden, wo man die Weine vom Faß weg zu verzapfen pflegt, wird auf vorherige Klärung des Weines wenig Wert gelegt. Sonst aber werden an die Klarheit der Weine heute sehr hohe Ansprüche gestellt. Durch die Abstiche wird der Wein von der Hauptmenge der

Trubstoffe befreit; allein auch bei normalen Weinen dauert es sehr lange, bis sie sich von selbst vollständig klären; deshalb wird es nötig, das Klären durch künstliche Mittel zu beschleunigen. Es gibt zwei Arten von Verfahren zum Klären der Weine: *a)* das Schönen und *b)* das Filtrieren.

a) Das Schönen oder Speisen des Weines. Man teilt die Klärmittel in zwei Gruppen:

1. solche, die, als sehr fein verteilte Pulver dem Weine zugeführt, eine chemische Umsetzung nicht eingehen, sondern nur durch Adsorption wirken. Hierzu gehören spanische Erde, Holz- und Tierkohle, Hefegeläger, Asbest, Cellulose u. s. w.

2. solche, die, in wenig Wasser oder Wein kolloidal gelöst, der Hauptmenge des Weines zugesetzt werden. Die Trubstoffe des Weines besitzen ebenso eine elektrische Ladung wie die Teilchen des Klärmittels. Um sich gegenseitig auszufällen, müssen die Trubteilchen und die Klärteilchen entgegengesetzt geladen sein. Zwischen den Klärteilchen und einem Weinbestandteil tritt dann häufig noch eine sekundäre Reaktion ein. So verbindet sich Gelatine z. B. noch mit dem Gerbstoff des Weines. Hieraus erklärt sich, daß sich nicht jeder Wein durch jedes Klärmittel schönen läßt und ganz bestimmte Mengen eines Klärmittels nötig sind, um den Wein glanzhell zu bekommen. Hierher gehören Hausenblase, Gelatine, Hühnereiweiß, Käsestoff, Agar-Agar, Ferrocyankalium. Schließlich trennt man die Trubstoffe wieder vom Wein, indem man sie sich von selbst absetzen läßt, so daß sich der klare Wein abziehen läßt. Heute unterstützt man die Schönung häufig durch eine Filtration.

Unlösliche Klärmittel. Spanische Erde (Bd. VI, 628). Man verwendet sie hauptsächlich zur Schönung von Süßweinen oder von zähen Weinen. Man verwendet 200—400 *g* spanische Erde für 1 *hl*. Die Erde wird mit Wasser etwa 12 Stunden gewässert und dann dem Wein unter tüchtigem Umrühren zugesetzt.

Entfärbungskohle. Heute werden fast ausschließlich aktive Holzkohlen verwandt (Bd. VI, 617). Außer als Klärmittel dient die Kohle häufig zur Entfernung unangenehmer Geruchs- und Geschmacksstoffe und unerwünschter Farbstoffe. Im allgemeinen gebraucht man 20—100 *g*, selten mehr Kohle für 100 *l* Wein.

Hefe. Frische gesunde Weinhefe, wie man sie beim ersten Abstich als sog. Kernhefe gewinnt, ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Beseitigung gewisser kleiner Unarten der Weine. Man verwendet die Hefe von 100 *l* Wein auch wieder zur Schönung von 100 *l* Wein.

Lösliche Klärmittel: Fischblase (Hausen-, Stör-, Welsblase), Gelatine, Agar-Agar, Hühnereiweiß, Käsestoff (Milch, Quark, Natriumcaseinat), Ferrocyankalium. In den meisten Fällen enthalten die Weine so viel Gerbstoff, wie zu einer wiederholten Schönung nötig ist. Ist dies nicht der Fall, so wird Tannin vor der Schönung zugesetzt.

Fischblase. Die Hausenblase wird 24^h in Wasser, dann in einem möglichst sauren Wein $6-12^h$ stehen gelassen, wobei sie stark aufquillt. Schließlich gibt man noch so viel Wein zu, daß auf 10 *g* Hausenblase 1,5—2 *l* Wein kommt. Unter fleißigem Rühren geht die Blase in Lösung. Für Laboratoriumsversuche stellt man sich eine 1%ige Hausenblasenlösung her, indem man 10 *g* Blase in einer Mischung von 10 *g* Weinsäure und 800 cm^3 Wasser löst und mit 96%igem Alkohol zu 1 *l* auffüllt. Man verwendet meist 1—5 *g* Blase für 100 *l* Wein.

Gelatine (Bd. V, 596). Sie muß vor allem geruchlos sein; am besten eignen sich die farblosen, durchsichtigen Gelatineblätter, von denen man 10 *g* in 1 *l* Wasser von 40—50° auflöst. Mit Gelatine lassen sich gerbstoffreiche, besonders Rotweine, aber auch stark gelb oder braun gefärbte Weißweine schönen. Man braucht für 100 *l* Wein mindestens 4 *g* Gelatine, für Weißweine etwa 4—8 *g*, für Rotweine 8—18 *g*, ja sogar mitunter 20—40 *g*.

Eiweiß. Gewöhnlich verwendet man das Eiweiß von frischen Hühnereiern. Das getrocknete Eiweiß des Handels ist nicht zu empfehlen. Man benutzt Eiweiß besonders zur Schönung von Rotweinen (auf 100 *l* Wein das Eiweiß von 2—4 Eiern oder 8—16 *g* getrocknetes Eiweiß). Man schlägt das Eiweiß mit einem Besen zu Schaum, preßt es durch ein Tuch und rührt zuerst mit wenig Wein an, bevor man die Mischung der Hauptmenge des Weines zusetzt.

Käsestoff. Gewöhnlich verwendet man gut entfettete, frische Magermilch. Schönend wirkt der Käsestoff, der durch die Säuren des Weines, und das Albumin, das durch den Gerbstoff ausgefällt wird. Auch im Handel befindliches Casein (Natriumcaseinat) hat sich gut eingeführt.

Milch u. s. w. geben dem Wein keinen Glanz; dagegen gestatten sie, stark braune oder schwarze Weine wieder herzustellen. Auch Geruchs- oder Geschmacksfehler lassen sich mitunter mildern oder sogar beseitigen. Man verwendet für 100 *l* Wein 0,5–2 *l* Milch oder die entsprechende Menge Quark oder 10–20 *g* Casein, für sehr hochfarbige Weine sogar 30–60 *g* Casein. Die Milch wird zuerst mit etwas Wein tüchtig durchgemischt und dann ins Faß gegeben. Quark und Casein wird mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser dann unter tüchtigem Rühren dem Weine beigemischt.

Ferrocyankalium (Blauschönung). In den letzten Jahren hat sich infolge unleugbarer Vorzüge das Schönen mit Ferrocyankalium eingebürgert, wobei die Eisensalze (daneben auch Zink- und Kupfersalze sowie Eiweißstoffe) fast restlos entfernt werden können. Die Eisensalze verursachen den schwarzen und den weißen Bruch und das sog. Blauwerden der Weine (s. S. 467). Die Menge des zu verwendenden Ferrocyankaliums muß für jedes einzelne Gebinde von dem beratenden Chemiker ermittelt werden, da ein Überschuß des Salzes den Wein blausäurehaltig und damit verkehrsunfähig macht. Weiteres s. J. NESZLER, die Bearbeitung u. s. w. des Weines, 9. Aufl., S. 347, 365.

Schönungsversuche. Bevor man im großen schönt, muß man im kleinen festgestellt haben, welches Schönungsmittel und in welchen Mengen es anzuwenden ist. Für diese Vorversuche benutzt man am besten 1/4%ige Lösungen der einzelnen Schönungsmittel, da höherprozentige so dickflüssig sind, daß sie nicht genau abgemessen werden können. Will man z. B. ermitteln, ob sich ein Wein mit Gelatine schönen läßt, so verfährt man folgendermaßen: Man füllt in 6 kleinen Flaschen je 250 cm^3 Wein und gibt zu den einzelnen Proben 5, 7, 9, 10, 12, 15 cm^3 der 1/4%igen Gelatinelösung unter tüchtigem Umschütteln zu. Dann füllt man mit dem Wein 6 je 200 cm^3 fassende Flaschen aus farblosem Glas vollständig an, verkorkt sie und bewahrt sie im Keller aufrechtstehend auf. Nach einigen Tagen prüft man, welche Probe sich am besten geklärt hat. Es möge dies die mit 9 cm^3 1/4%iger Gelatinelösung versetzte Weinprobe von 250 cm^3 sein. Es ergibt sich dann durch Umrechnung, daß für 100 *l* Wein 9 *g* Gelatine nötig ist. Klärt sich keine Probe, so beginnt man von neuem. Entweder setzt man nun noch mehr Gelatinelösung zu (z. B. 20, 25, 30, 40 cm^3), oder man stellt dieselben Versuche an, nachdem man zu den Weinproben vorher steigende Tanninmengen (5, 7, 9 cm^3 u. s. w. 1/4%iger Lösung) zugesetzt hat.

Zur Prüfung mit Hausenblasenlösung verfährt man analog, nur daß man 0,1–5 cm^3 der 1/4%igen Lösung verwendet.

Bei der Prüfung von unlöslichen Mitteln muß für jeden Vorversuch die entsprechende Menge abgewogen werden.

b) Das Filtrieren der Weine. Hierbei wird der Wein durch eine feinporige Schicht feinverteilter Stoffe gedrückt. Diese Schicht klärt den Wein teils dadurch, daß die Trubstoffe nicht durch die Poren hindurchgehen, sondern sie sogar noch verengen, teils dadurch, daß sie durch Oberflächenanziehung festgehalten werden. Am Anfang liefert kein Filter ganz klare Filtrate; erst allmählich werden die Filterschichten durch Verengen der Poren so dicht, daß ganz klare Filtrate hindurchtreten. Schließlich wird durch die zunehmende Verstopfung der Poren die Arbeitsleistung so gering, daß das Filter neu beschickt werden muß.

Man unterscheidet: 1. Tuchfilter. Die aus Flanell bestehenden Spitzbeutel sind heute veraltet. Sie werden an einem kreisförmigen Holzrahmen aufgehängt und besonders zur Filtration des dickflüssigen Hefetrubs verwendet. Das Holländer-Filter besteht aus einem auf Füßen ruhenden Hohlzylinder von 1–1,5 *m* Höhe. Auf dieses Gefäß ist ein kürzerer Zylinder aufsetzbar, in dessen Boden eine Anzahl sog. Filterglocken eingeschraubt werden können. Diese Glocken sind kurze, nach unten trichterförmig verlaufende Rohransätze, über welche die als Filter dienenden Doppelsäcke festgebunden werden. Die Säcke hängen frei in dem größeren Zylinder herab. Sie werden aus dem oberen Vorratsgefäß mit dem zu filtrierenden Wein gespeist. Das Filtrat tritt an den Sackoberflächen aus und sammelt sich in dem unteren Gefäß an. Auch diese Filter dienen hauptsächlich zur Filtration von Trubwein.

2. Cellulosefilter. Hier dient sorgfältig gereinigte Cellulose als Filtermasse. Die Filter sind waagrecht liegende oder senkrecht stehende Trommeln, in denen die Cellulose zwischen Sieben angebracht ist. Am bekanntesten sind die Filter von L. LIEBRICH SÖHNE, Neustadt a. d. Haardt. Auf einem fahrbaren Gestell ist ein zylindrisches Gefäß drehbar befestigt, das oben durch einen Deckel luftdicht geschlossen werden kann. In dem Gefäße sind zwei konzentrisch eingesetzte Zylinder aus verzinntem Kupferdrahtnetz angebracht. Der ringförmige Raum zwischen den Drahtnetzen nimmt die Filtermasse auf. Der trübe Wein wird durch den Deckel eingeführt, tritt in den Raum zwischen Außenmantel und dem größeren Drahtnetz, durchdringt die Filtermasse, sammelt sich dann, glanzhell geworden, in dem inneren Raum, der von dem kleinen Drahtnetz umschlossen ist, und wird durch eine Rohrleitung nach außen geleitet. Die Cellulosefilter leisten sehr gute Dienste, um weiche, besonders etwas schleimige Weine zu filtrieren.

3. Asbestfilter. Sie führen sich immer mehr ein. Gebaut wurden sie zuerst von den SEITZ-WERKEN in Kreuznach a. d. Nahe, deren Erzeugnisse wohl auch heute noch die besten sind. Als Filtermasse dient gereinigter Asbest mit Beimischung eines bestimmten Anteils anderer Fasern. Zur Filterbildung wird ein Teil des Weines mit dem Asbest angerührt und in den Filterapparat eingeführt. Die Fasern lagern sich auf einem feinen Sieb in Form eines dünnen Papierblattes ab, so daß glanzheller Wein abfließt. Nach der Filtration läßt sich die Asbestschicht von den Sieben abziehen. Da man nur wenig Asbest braucht, so wird er, einmal gebraucht, verworfen. Hierdurch wird das Arbeiten mit dem Asbestfilter sehr einfach und reinlich. Es bedeutet dies einen großen Vorzug vor dem

Cellulosefilter. Zur Filtration kleiner Mengen Wein finden die sog. Experimentierfilter Verwendung. Sie bestehen aus einem Aufnahmebehälter, an den sich ein kegelförmiger oder zylindrischer Filterkörper anschließt. Dieser besteht aus einem feinen, versilberten oder verzinnten Drahtgewebe, das nach außen hin durch ein starkes Sieb vor Beschädigung geschützt wird.

Für Stundenleistungen von 12—200 *l* sind die sog. Zylinderfilter bestimmt. Sie werden auch als geschlossene Filter mit luftdicht schließendem Deckel gebaut, so daß der Wein mit Fall- oder Pumpendruck hindurchgefiltert werden kann. Für große Betriebe kommen die Riesenfilter in Frage, die Tagesleistungen von 8000—60 000 *l* vollbringen. Für die kleinsten Probefilter braucht man einige wenige Gramme Asbest, für die großen Riesenfilter bis zu 3 *kg*.

Das Haltbarmachen der Weine. Im allgemeinen wird der Wein bei der üblichen Kellerwirtschaft so ausgebaut, daß er sich jahrelang auf der Flasche unverändert hält. Bakterienkranke Weine konnten jedoch früher nur durch Pasteurisieren, d. h. durch Erhitzen auf 60—80°, von den schädlichen Keimen befreit werden. Geeignete Pasteurisierapparate liefern die UNIONWERKE, Mannheim-Berlin; F. MALVESIN, Caudéran (Bordeaux); die SEITZ-WERKE, Kreuznach.

Heute ist an Stelle des Pasteurisierens die keimfreie Filtration getreten, nachdem es den SEITZ-WERKEN, Kreuznach, gelungen ist, ein Filter zu bauen, das auch im Großbetrieb mit Sicherheit alle Keime zurückhält (sog. E.-K.-Filter; Abb. 135). Dieses Filter ähnelt den üblichen Filterpressen. Zwischen die einzelnen Filterrahmen werden fertig von der Fabrik bezogene Entkeimungsschichten gelegt. Die Entkeimungsschichten sind mehrere *mm* starke Platten, die aus feinen Asbest- und verschiedenen Pflanzenfasern bestehen. Ist das E.-K.-Filter zusammengesetzt, so wird es zuerst durch eingeleiteten Wasserdampf entkeimt, sodann beginnt die Filtration, die vom ersten Tropfen an ein keimfreies Filtrat liefert.

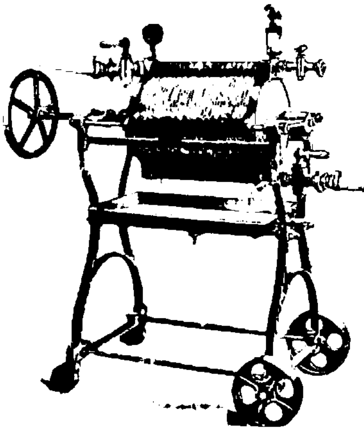


Abb. 135. Entkeimungsfilter der SEITZ-WERKE, Kreuznach.

Auffrischen mit Kohlensäure. Bei manchen Stillweinen verlangt man ein gewisses Maß von Kohlendioxyd, das ihnen, falls es verlorengegangen ist, künstlich zugeführt wird. Man braucht dazu eine Kohlendioxydbombe mit Reduzierventil, einen Druckschlauch und den in den Wein eintauchenden Verteiler, der gewöhnlich aus einem Zinnrohr mit vielen kleinen Bohrungen besteht. Man reduziert den Kohlendioxyddruck gewöhnlich auf $^1/_2$—1 *Atm.* Da ein großer Teil des Kohlendioxyds ungelöst entweicht, leitet man diesen Teil in ein zweites u. s. w. Faß. In dem luftdicht schließenden Spund, der das Verteilerrohr trägt, ist demgemäß noch ein zweites Rohr eingebaut, das das überschüssige Gas in das zweite Faß leitet.

Verschneiden der Weine. Eine sehr wichtige Kunst des Weinhändlers ist das Verschneiden der Weine. Hierdurch wird es möglich, gewisse Mängel oder Fehler eines Weines durch einen andern Wein auszugleichen. So verschneidet man z. B. zu saure Weine mit sehr weichen Weinen, sehr blasse deutsche Rotweine mit den stark gerb- und farbstoffhaltigen Rotweinen des Südens. Auch die Preisregelung spielt häufig eine ausschlaggebende Rolle beim Verschnitt. Das sachgemäße Verschneiden ist eine besondere Kunst, die eine vorzügliche Weinzunge und Weinnase erfordert. Sie aus Büchern erlernen zu wollen, ist unmöglich. Nur langjährige Erfahrung und Übung, Kenntnisse der einzelnen Jahrgänge und Lagen ermöglichen es dem Weinhändler, hier die Wünsche seiner Abnehmer bezüglich des Geschmacks, Geruchs, Aussehens und schließlich bezüglich des Preises der Weine zu treffen.

Besondere Arten von Traubenweinen. Dessertweine: Dies sind Weine, die einen so hohen Gehalt an Alkohol oder an Zucker oder an Alkohol und Zucker aufweisen, wie er durch Vergärung des Saftes gewöhnlicher, frischer Trauben nicht erreicht werden kann. Die Trauben und Moste werden zu diesem Zwecke besonderen Verfahren unterworfen (Trauben: der Edelfäule oder der Eintrocknung; Moste: dem Eindicken); den Weinen werden besondere Zusätze gegeben (Alkohol, Zucker, eingedickte Moste, Rosinen u. s. w.).

Die deutschen Nahrungsmittelchemiker erkennen folgende Verfahren der Dessertweinbereitung an: 1. Vergärung von Traubensaft von besonders hoher Konzen-

tration oder Anreicherung gewöhnlichen Weines durch *konz.* Traubensaft (*konz.* Süßweine). 2. Zusatz von Alkohol zu hinreichend weit in der Vergärung vorgeschrittenem Most (gespritete Dessert- oder Likörweine). Nicht anerkannt werden die Weine, gewonnen durch Vergärung von reichlich gezuckertem Traubensaft oder Zusatz von Zucker zu Wein (gezuckerte Dessertweine).

Konzentrierte Süßweine: *a)* Vergärung des Mostes ausgelesener Trockenbeeren (z. B. Tokaier Essenzen, süße rheinische Ausleseweine) oder getrockneter Beeren (z. B. Strohweine); *b)* Vergärung des Mostes gemeinsam gelesener, gewöhnlicher Trauben- und Trockenbeeren (z. B. süße Szamorodner); *c)* Ausziehen von Trockenbeeren (z. B. Tokaier Ausbruch) oder getrockneten Beeren durch Most durch Vergärung des Auszugs; *d)* Ausziehen von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren durch Wein; *e)* Vergärung von eingekochtem Moste (z. B. vini cotti). Nicht anerkannt wird das Ausziehen von Rosinen durch Most oder Wein.

Gespritete Dessertweine (Likörwein): *f)* Zusatz von Alkohol, daneben teilweise auch von gespritetem Most zu dem hinreichend weit vergorenen Most gewöhnlicher Trauben (z. B. Portwein, süße Prioratoweine); *g)* Zusatz von Alkohol, daneben teilweise auch von gespritetem Most zu dem hinreichend weit vergorenen Most von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren (z. B. Goldmalaga, echte Samosweine); *h)* Zusatz von Alkohol zu dem hinreichend weit vergorenen Auszug von Trockenbeeren oder getrockneten Beeren mit gewöhnlichem Most oder mit gewöhnlichem Wein; *i)* Zusatz von Alkohol, daneben auch von gespritetem oder von eingekochtem Most zu gewöhnlichem Wein (z. B. Marsala, Madeira, Sherry, Tarragona-Dessertweine); *k)* Verschnitt von Erzeugnissen, die nach dem Verfahren *f)* bis *i)* hergestellt sind, mit eingekochtem Most (z. B. brauner Malaga). Nicht anerkannt werden folgende Verfahren: Zusatz von Alkohol zu dem mehr oder minder weit vergorenen Auszug von Rosinen mit gewöhnlichem Wein; Zusatz von Alkohol zu nicht oder nicht hinreichend weit vergorenem Most (Mistellen).

Gezuckerte Dessertweine. Sie werden nicht als Weine anerkannt, insbesondere wird nicht anerkannt: Vergärung von gezuckertem Most aus gewöhnlichen Trauben, aus Trockenbeeren oder aus getrockneten Beeren; Zusatz von Alkohol zu mehr oder weniger weit vergorenem, gezuckertem Most aus gewöhnlichen Trauben, aus Trockenbeeren oder aus getrockneten Beeren; Zusatz von Zucker oder von Zucker und Alkohol zu trockenem Wein, zu *konz.* Süßwein oder zu Likörwein.

Wermutweine. Wermutweine werden besonders in der Gegend von Turin (Vermouth di Torino) hergestellt, indem Wein mit einem alkoholischen Auszug des Wermutkrautes, mit Zucker, Sprit und Zuckercouleur versetzt wird. Außer Wermut werden häufig auch andere Gewürze verwendet, wie Tausendguldenkraut, Quassia, Chinarinde, Enzian, Angelicawurzel, Kalmus u. s. w. Nach deutscher Auffassung fällt Wermut unter die weinhaltigen Getränke, zu deren Herstellung nur verkehrsfähiger Wein verwendet werden darf.

Die Schaumweine. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts gelang es dem Mönche PÉRIGNON in der Benediktinerabtei Haut Villers in der Champagne, ein Verfahren zu finden, um die bei der Flaschengärung des Weines gebildete Hefe zu entfernen, ohne den Wein seines Kohlendioxydgehalts zu berauben. Aus dieser Erfindung hat sich die heutige Industrie der Schaumweinbereitung entwickelt. Man unterscheidet zweierlei Schaumweine: 1. die sog. natürlichen Schaumweine, bei denen der Kohlendioxydgehalt durch Vergärung zugesetzten Zuckers erzeugt wird (Verfahren der Champagne); 2. die sog. künstlichen Schaumweine, denen fertiges Kohlendioxyd unter erhöhtem Druck zugeführt worden ist (Imprägnierverfahren).

Im allgemeinen verwendet man zur Schaumweinbereitung leichte, extraktarme Weine, die ein feines Bukett aufweisen sollen; sehr gern verarbeitet man die Klarettweine. Sie werden aus roten Trauben gewonnen, indem man sie, ohne sie

zu mahlen, keltert und den schwach rötlich gefärbten Most vergären läßt. Den schwach rötlichen Farbton entfernt man schließlich durch eine leichte Filtration über Kohle. Zur Schaumweinbereitung werden die Jungweine möglichst rasch ausgebaut; man sorgt dafür, daß die Gärung bald beendet ist und daß die Abstiche recht rasch hintereinander folgen. Auch die nötigen Schönungen und Filtrationen gibt man möglichst rasch hintereinander. Da die Weine gewöhnlich sehr extraktarm sind, dabei aber doch einen verhältnismäßig hohen Alkoholgehalt aufweisen, so gelingt dieser beschleunigte Ausbau in der Regel. Neigen die Weine hingegen zu Krankheiten oder Fehlern, so sind sie für die Schaumweinbereitung nicht brauchbar.

Jeder Schaumweinbetrieb sucht jahraus, jahrein ein möglichst gleichartiges Erzeugnis in den Handel zu bringen. Der Verschnitt der Weine erfordert große Sachkenntnis, die nur durch jahrelange Erfahrung gesammelt werden kann. Er erfolgt in riesigen Behältern, die häufig 100—200 *hl* und mehr Wein fassen. Nach dem Verschnitt wird der Wein gewöhnlich nochmals mit Hausenblase und Tannin geschönt und endgültig filtriert. Vor der Flaschenfüllung erhalten die Weine eine bestimmte Menge Zucker (meist etwa 24 *g/l*) und Reinhefe zugesetzt, um nochmals die Gärung einzuleiten.

Die Reinhefe muß bestimmte Eigenschaften besitzen; sie muß sich auch bei hohem Alkoholgehalt noch lebhaft vermehren, sie muß einen hohen Kohlendioxyddruck vertragen und muß sich schließlich nach beendeter Gärung gut zu Boden setzen, ohne den Wein zu trüben, so daß sie leicht auf den Stopfen gerüttelt und aus der Flasche entfernt werden kann. Diesen Anforderungen genügen besonders die Rassen Haut Villers, Winningen und Steinberg 1892 (Geisenheim). Ist nunmehr der Wein mit den nötigen Zusätzen versehen, so wird er, sowie die Gärung beginnt, auf Flaschen gebracht. Die bekannten dunkelgrünen Schaumweinflaschen müssen vorher auf einen Druck von 10—12 *Atm.* geprüft werden. Während man früher durch Flaschenbruch Verluste bis zu 40% erlitt, ist heute der Bruch auf 2—5% herabgesetzt. Sehr wichtig ist auch die gute Beschaffenheit der Stopfen. Ihre Form ist walzenförmig, ihre Länge beträgt 60 *mm*, und ihr Durchmesser ist so groß, daß sie nur mit besonderen Verkorkmaschinen in den Flaschenhals getrieben werden können. Das Abfüllen des Weines erfolgt durch selbsttätige Abfüllvorrichtungen, die eine gleichzeitige Füllung von 4—12 Flaschen gestatten und das Überlaufen der Flaschen selbsttätig verhindern. Zwischen Kork und Wein bleibt eine Luftkammer von etwa 15 cm^3. Nach dem Füllen werden die Flaschen sofort verkorkt. Die Stopfmaschine preßt die Korke seitlich sehr stark zusammen und treibt sie durch ein Fallgewicht etwas über die Hälfte in den Flaschenhals. Der herausstehende Teil des Korkes wird mit Hilfe eines starken eisernen Bügels am Rande des Flaschenhalses befestigt. Die verschlossenen Flaschen werden nunmehr liegend mit Hilfe von dünnen Latten zu großen Stößen aufgestapelt. Aus dem Stapel kann man jede beliebige Flasche herausziehen und auch wieder hineinsetzen. Die Gärung läßt man in wärmeren Gärräumen bei etwa 15° sich vollziehen. Nach beendigter Gärung wandern die Flaschen in die kälteren Lagerkeller von 8—10°. Hier klärt sich der Wein, und die Hefe setzt sich in Form eines breiten Streifens an der Unterseite der liegenden Flasche ab. Nach längerem Lagern beginnt man, die Hefe auf den Stopfen zu rütteln. Die Flaschen werden auf die Rüttelpulte gesetzt; dies sind einfache Lattengestelle, in denen ovale Öffnungen zum Einsetzen der Flaschen angebracht sind. Der Arbeiter faßt mit einer Hand die Flasche am Fuß, hebt sie ein wenig an und schwingt sie um ein geringes nach rechts und links. Bei jedem Rütteln, das jetzt täglich wiederholt wird, wird die Flasche etwa um $^1/_8$ um ihre eigene Achse gedreht. Während außerdem die Flasche zuerst etwa 40° gegen die Horizontale geneigt war, wird sie allmählich in senkrechte Stellung mit dem Stopfen nach unten gebracht. Während dieser Rüttelbewegungen sinkt die Hefe allmählich in Schraubenwindungen in den Flaschenhals hinab und sammelt

sich zu einem Depot auf dem Stopfen an. Ist dies vollständig erreicht und der Wein glanzhell geworden, so schreitet man zum Degorgieren oder Enthefen der Flaschen. Die Flaschen werden, auf dem Kopfe stehend, abgekühlt, der Arbeiter entfernt mit einer Zange den eisernen Bügel, der den Kork in der Flasche festhält, der Kork wird infolgedessen durch den Kohlensäuredruck herausgeschleudert und mit ihm gleichzeitig das auf dem Korken angesammelte Hefendepot. In diesem Augenblick dreht der Arbeiter die Flasche so, daß die Mündung, die bisher nach unten gerichtet war, nach oben kommt und der entweichende Schaum die Mündung säubert. Nach einem neueren Verfahren arbeitet man wohl auch so, daß man in einer Kältemischung auf den Stopfen eine 1—2 *cm* starke Eisschicht, die das ganze Depot einschließt, gefrieren läßt. Nach dem Enthefen wird dem Wein (Brutwein) mit Hilfe von selbsttätigen Apparaten Likör zugesetzt (Dosierung). Unter Likör versteht man hier eine Auflösung von Zucker in Wein, dem früher häufig auch Kognak, Feinsprit, Süßwein u. s. w. zugesetzt wurde. Schaumwein mit 5—6% Likörzusatz heißt trocken, mit 10—12% halbsüß und mit mehr als 12% süß. Auf jeden Fall verbleibt auch hier ein freier Raum von etwa 15 cm^3 in der Flasche. Zum Verschließen müssen besonders gute Korke verwendet werden, da sonst allmählich das Kohlendioxyd entweicht. Die Korke werden ebenfalls mit einer Maschine eingetrieben und dann durch ein Drahtkörbchen mit untergelegten Blechblättchen am Flaschenhals befestigt.

Das Imprägnierverfahren. Nach diesem Verfahren werden die billigen Schaumweine hergestellt. Auch hier müssen die Weine vollständig ausgebaut sein, besonders dürfen sie sich beim Einleiten von Kohlendioxyd nicht wieder trüben. Die Kohlendioxydzufuhr erfolgt in besonderen Metalltrommeln, die innen mit Glas, Steinzeug oder ähnlichem, von Wein nicht angreifbarem Material ausgekleidet sind; ein Rührwerk besorgt eine tüchtige Mischung des schon vorher dosierten Weines mit Kohlendioxyd, ein Manometer erlaubt, den erreichten Druck abzulesen. Schließlich wird der fertig imprägnierte Schaumwein auf Flaschen gefüllt.

Nachweine. Man unterscheidet Trester- und Hefeweine. Die Tresterweine ohne Zuckerzusatz sind sehr dünne, wenig haltbare Weine, die rasch getrunken werden müssen. Man stellt sie her, indem man die frisch abgepreßten Trester mit Wasser übergießt und nach eingetretener Gärung abpreßt. Sehr viel besser sind die Tresterweine mit Zuckerzusatz. Auch hier werden die Trester zuerst mit Wasser überschüttet und dann abgepreßt. Der erhaltene Auszug wird nach Wunsch gezuckert. Gewöhnlich stellt man die Tresterweine auf 50—60 *g/l* Alkohol ein.

Als Hefewein bezeichnet man zwei grundsätzlich verschiedene Nebenerzeugnisse. Beim Abstechen des Weines hinterbleibt das Geläger. Dieses wird in der Regel sorgfältig ausgepreßt. Man gewinnt dadurch einen Hefewein, den man zweckmäßiger als Beutel- oder Hefepreßwein bezeichnet. Obwohl er einen kratzenden Geschmack aufweist, wird er doch häufig der Hauptmenge des Weines wieder zugesetzt. Gewöhnlich versteht man jedoch unter Hefewein ein Getränk, das aus dem Geläger unter Beimischung von Wasser und Zucker durch Vergärung gewonnen wird. Seine Herstellung ist in Deutschland verboten. Aus den abgepreßten, süßen Trestern, die man zu diesem Zwecke in luftdicht verschlossenen Fässern oder Gruben vergären läßt, gewinnt man häufig auch den Tresterbranntwein. Aus dem Geläger erhält man durch Brennen den Hefebranntwein und als Nebenerzeugnis das Drusen- oder Kognaköl.

Obst- und Beerenweine. Zur Weinbereitung dienen besonders Äpfel und Birnen, dann Johannisbeeren, Stachelbeeren und Heidelbeeren, seltener Kirschen, Himbeeren, Brombeeren, Erdbeeren, Ebereschenbeeren oder Fliederbeeren. Rhabarberstiele, mit Zuckerwasser vergoren, liefern die Rhabarberweine. In südlichen Ländern wird wohl auch aus Orangen, Feigen, Tamarinden u. s. w. Wein gewonnen. Die süßen Säfte der Palme und Agave liefern Palmwein und Pulque.

Äpfel- und Birnenweine spielen in Gegenden, in denen die Rebe nicht mehr gut gedeiht, häufig eine wichtige Rolle. Die in den Äpfeln und Birnen vorkommende Säure ist fast ausschließlich Äpfelsäure (neben wenig Citronensäure). Es fehlt also vor allem die in der Traube vorherrschende starke Weinsäure. Bei gleichem Gehalt an titrierbarer Säure schmecken deshalb Traubenweine stets saurer als Obstweine. Die Anwesenheit großer Mengen Äpfelsäure erklärt auch, daß die Obstweine außerordentlich leicht den natürlichen Säureabbau erleiden, und insbesondere, daß die sehr weichen Birnenweine sehr leicht Bakterienkrankheiten zum Opfer fallen. Zur Weinbereitung sind die Sommeräpfel und -birnen meist zu zucker- und säurearm. Am besten sind die Herbstäpfel und -birnen, während man das Winterobst besser als Tafelobst verwendet. Empfehlenswerte Äpfel sind: Reinetten, Parmänen, Borsdorfer, Trierscher Weinapfel u. a. Empfehlenswerte Birnen sind: Wildling von Einsiedel, Schneiderbirne, Mostbirne, Metzer Bratbirne, Teilersbirne u. a. Schmutziges Obst, insbesondere Fallobst, muß vorher gewaschen werden, faules Obst ausgelesen werden. Das Mahlen des Obstes ist unbedingt nötig. Die höchste Saftausbeute erzielt man aus recht gleichmäßig, aber nicht allzu fein zerkleinertem Mahlgut. Es muß mehr zerrissen als zerrieben werden. Empfehlenswert sind die Mühlen von MAYFAHRT, Frankfurt a. M., bei denen das Obst zwischen verstellbaren Steinwalzen zerquetscht wird. Das Mahlgut (der Troß) wird sofort gekeltert. Das Keltern muß 1—2mal wiederholt werden; nicht selten treibt man den einmal abgekelterten Troß noch ein zweites Mal durch die Mühle. Häufig setzt man dem Troß nach dem ersten Keltern auch etwa 10% Wasser zu. 100 *kg* Äpfel oder Birnen liefern etwa 65 *l* Most erster Pressung. Meist braucht man Äpfel- und Birnenmoste nicht zu zuckern. Sie liefern gewöhnlich von Natur aus Weine von 35—50 *g/l* Alkoholgehalt, was zu ihrem Säuregehalt wohl paßt. Muß man jedoch ausnahmsweise zuckern, so stellt man die Moste auf etwa 55° OE. ein. In der Gärführung und Kellerbehandlung gelten ebenfalls die bekannten Sätze. Hervorgehoben mag werden, daß die Moste sehr schleppend vergären, so daß sich die Anwendung geeigneter Reinhefen in reichlicher Menge sehr empfiehlt. Solche Hefen hat besonders die Wädenswiler Versuchsstation ausgesucht und empfohlen. Nach dem ersten Abstich soll man die Obstweine kräftig einschwefeln, da sie wegen ihres niedrigen Säure- und Alkoholgehalts sonst sehr leicht von Bakterien befallen werden. Das Verfahren, die Obstweine nicht von der Hefe abzustechen, ist durchaus fehlerhaft und zu verwerfen.

Die Säfte anderer Früchte, die in Deutschland für die Beerenweinbereitung in Frage kommen, haben gewöhnlich einen so hohen Säuregehalt, daß sie in hohem Maße mit Zuckerwasser gestreckt werden müssen. Der Wasserzusatz beträgt auf je 1 *l* Saft mindestens 0,25 *l*, höchstens 2 *l*. Entscheidend dafür ist natürlich der ursprüngliche Säuregehalt. Dabei stellt man Tischweine auf einen Säuregehalt von etwa 6—8‰, Süßweine auf einen solchen von 8—10‰. Tischweine zuckert man nach Wunsch auf 70—90° OE.; Süßweine auf 90—120°, läßt möglichst vollständig durchgären, zieht nun die Hefe ab, brennt stark ein und süßt nunmehr erst mit Zucker (20—60 und mehr *g/l*) nach. Hierzu eignet sich erfahrungsgemäß besonders Invertzucker.

Johannisbeeren. Weiße sowohl wie rote Beeren eignen sich zur Bereitung von Tisch- und Süßweinen. Schwarze werden besser im Gemisch mit roten (auf 100 *kg* rote 3—10 *kg* schwarze) verarbeitet. Wegen des hohen Säuregehalts (bis 30‰ und mehr) ist eine starke Verdünnung des Saftes erforderlich.

Stachelbeeren. Die Weine zeigen häufig einen eigentümlichen Grasgeschmack. Deshalb stellt man aus den Säften zweckmäßiger süße Weine dar als leichte Tischweine.

Heidelbeeren. Sie müssen möglichst rasch verarbeitet werden, um ein Stichig- und Schimmligwerden zu vermeiden. Den Säften muß unter allen Umständen zur Förderung der Gärung 20—40 *g* Ammonsalz (meist Phosphat) auf 100 *l* Gärgut zugesetzt werden. Man stellt aus ihnen herbe und milde Tischweine her.

Kirschen. Besonders die Sauerkirschen liefern einen vorzüglichen Süßwein. Brombeeren, Himbeeren und Erdbeeren liefern sehr eigenartige Weine mit großem Duft. Man zerdrückt die Früchte und läßt die gezuckerte Maische vergären. Sehr zweckmäßig ist es, die Beeren zur Verbesserung von Johannisbeersaft zu verwenden (auf 100 *l* Gärgut 5—10 *kg* Himbeeren od. dgl.).

Rhabarber. 12 *kg* nicht zerkleinerte Rhabarberstiele werden mit 12 *l* Wasser und 3 *kg* Zucker unter Zusatz von Reinhefe 4—6 Tage angegoren. Dann trennt man die Flüssigkeit von den Stielen und läßt im Faß zu Ende gären. Die vorhandene Oxalsäure fällt man zweckmäßig mit kohlensaurem Calcium aus.

Die Chemie des Weines. Der *Wassergehalt* des Weines läßt sich aus dem Alkohol- und Extraktgehalt des Weines ungefähr berechnen. Er wird z. B. bei einem Weine mit 10% Alkohol und 25 *g/l* Extrakt rund 87,5% betragen. Bei stark gespriteten und sehr süßen Weinen ist er bedeutend niedriger, bei sehr alkohol- und extraktarmen Weinen kann er bis 94% steigen.

Das Extrakt. Unter Gesamtextrakt des Weines versteht man alle die Stoffe, deren *Kp* über 100° liegt. Unter Extrakt schlechthin versteht man das zuckerfreie Extrakt. Da fast in jedem Wein etwa 1 *g/l* Stoffe vorkommen, die, ohne gärfähig zu sein, FEHLINGsche Lösung reduzieren (Pentosen), so zieht man von dem analytisch bestimmten Zuckergehalt herkömmlicherweise 1 *g* ab. Man unterscheidet also: 1. Gesamtextrakt; 2. zuckerfreies Extrakt = Gesamtextrakt, abzüglich der 1 *g* übersteigenden Zuckermenge. Außerdem unterschied man früher noch den Extraktrest I (zuckerfreies Extrakt, abzüglich der gesamten, freien Säure, berechnet als Weinsäure) und den Extraktrest II (zuckerfreies Extrakt, abzüglich der nichtflüchtigen Säure, berechnet als Weinsäure). Das Gesamtextrakt (und auch das zuckerfreie Extrakt) der Moste ist bedeutend höher als der der Weine, weil ja große Mengen des Mostzuckers vollständig vergoren werden. Aus den Mostgewichten ermittelt man den Zuckergehalt (*g* in 100 cm^3) gewöhnlich, indem man die Grade OECHSLE durch 4 dividiert und davon 2—5, im Mittel 3, abzieht. Der zuckerfreie Extraktgehalt deutscher Weine schwankt etwa zwischen 16 und 30 *g/l* und beträgt im Mittel etwa 22 *g/l*. In Ausleseweinen steigt das zuckerfreie Extrakt mitunter bis auf 60 *g/l*.

Die Kohlenhydrate. Gewöhnlich vergärt der Zucker bis zum ersten Abstich fast vollständig. Geringe Zuckerreste von 2—4 *g/l* pflegen während des Ausbaues vollständig zu verschwinden. Später bedeuten sie für den Wein eine stete Gefahr. Einerseits kann der Wein durch Hefekeime wieder in Gärung kommen, andererseits liefert der Zucker einen überaus günstigen Nährboden für die Entwicklung der Bakterien.

Große Mengen Zucker enthalten die deutschen Ausleseweine und die südlichen Süßweine. Die deutschen Auslesemoste mit Zuckergehalten von 300—600 *g/l* Zucker liefern Weine mit nur wenig Alkohol (80—30 *g/l* Alkohol). Bei den Süßweinen wird die Gärung in der Regel plötzlich unterbrochen, indem man große Mengen Alkohol zusetzt, so daß sich die Weine leicht und gut ausbauen.

Die Pentosen. Auch völlig vergorene Weine reduzieren noch FEHLINGsche Lösung; dabei handelt es sich um Pentosen, die wahrscheinlich Spaltungsstücke des Pektins sind.

Die Säuren. Weinsäure. Der Most ist mitunter so reich an Kali und Weinsäure, daß Weinstein noch vor der Gärung ausfällt. Gewöhnlich geschieht dies aber erst während und nach der Hauptgärung, wenn sich größere Alkoholmengen gebildet haben. Der Säureverlust, den die Weine durch Weinsteinausfall erleiden können, beträgt etwa 2—3, ja sogar mitunter 4‰. In deutschen Weinen findet man 0—5,5, im Mittel etwa 1,5—3‰ Weinsäure, in sehr unreifen Weinen bis 8‰. Am weinsäureärmsten sind Ausleseweine.

Äpfelsäure. Je saurer die Moste oder Weine sind, umsomehr Äpfelsäure muß sich in ihnen vorfinden, da ja der Weinsäuregehalt höchstens 8‰, der Gesamtsäuregehalt aber bis 30‰ steigen kann. Da andererseits die Äpfelsäure im Weine häufig vollständig zu Milchsäure abgebaut wird, so kann der Gehalt an ihr bis auf 0 herabsinken.

Milchsäure. In Mosten kommt Milchsäure nicht vor. In Jungweinen, die die Säurespaltung noch nicht erlitten, findet man meist 1‰ Milchsäure, wobei es unsicher bleibt, woher diese geringen Mengen stammen. Erst nach dem Säureabbau enthalten die Weine 2—4‰ Milchsäure, mitunter aber auch 5—7‰.

Citronensäure. Erst in neuerer Zeit gelang es, im Weine Spuren von Citronensäure nachzuweisen, die aus der Traube stammt.

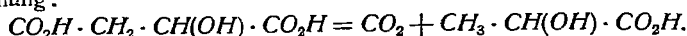
Oxalsäure. Sie kommt in reinen Weinen nicht vor. In verfälschten Weinen ist sie dagegen vereinzelt gefunden worden.

Salicylsäure. Sie ist vereinzelt in geringen Mengen (bis zu 1 *mg/l*) in reinen Naturweinen nachgewiesen worden.

Der Säurerückgang. Im allgemeinen enthalten die Moste mehr Säure als die Weine. Dieses Ergebnis entsteht durch zwei entgegengesetzte Vorgänge: Während der Gärung werden zwar in geringem Maßstabe Säuren neu erzeugt; allein die Säureverminderung, die infolge des Weinsteinausfalls und der Äpfelsäurespaltung eintritt, überwiegt jene Säureneubildung bei weitem, so daß am Schluß der Wein sehr viel weniger sauer ist als der ursprüngliche Most. Nur in sehr säurearmen Mosten kommt es vor, daß mehr Säure von der Hefe neu gebildet als durch die sonstigen Vorgänge abgeschieden wird, so daß hier der Säuregehalt im Wein um ein geringes höher sein kann als im Most.

Technisch spielt in Deutschland der Säurerückgang, den die säurevergärenden Bakterien durch die Zerlegung der Äpfelsäure in Milchsäure hervorrufen, eine ausschlaggebende Rolle. Man muß bei uns alle Kellermaßnahmen so gestalten, daß dieser Vorgang eintritt, während man in südlichen Ländern, wo man im Gegenteil die Mostsäure erhalten will, ihn zu verhindern sucht.

Obwohl man schon lange wußte, daß die Weine beim Lagern geschmacklich milder werden, hat man doch erst spät festgestellt, daß es sich hierbei um die Tätigkeit gewisser Bakterien handelt, die in zuckerfreien Weinen die zweibasische Apfelsäure in die einbasische Milchsäure überführen gemäß der Gleichung:



$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H = CO_2 + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H.$$

Man hat bisher folgende Spaltpilze der fraglichen Art kennengelernt: 1. Micrococcus malolacticus, der Äpfelsäure in Milchsäure überführt, aber die anderen Säuren des Weines nicht angreift. 2. Micrococcus variococcus, der sich in seinem Verhalten den Säuren gegenüber eng an den Micrococcus malolacticus anschließt. 3. Micrococcus acidovorax verhält sich ebenso wie Micrococcus variococcus. 4. Bacterium gracile. Es zerlegt außer Äpfelsäure auch Citronensäure. Dieses Bacterium ist wohl am weitesten in deutschen Weinen verbreitet und hauptsächlich als Erreger des Säurerückgangs zu betrachten. In unvollständig vergorenen Weinen verursacht es häufig Milch- und Essigsäurestich. 5. Bacterium intermedium. Baut ebenfalls die Äpfelsäure energisch ab, nicht aber die übrigen Säuren des Weines.

Die geschmackliche Verbesserung der Weine durch den Säureabbau beruht auf folgenden Umständen:

Zunächst wird der titrierbare Säuregehalt herabgesetzt, da an Stelle von 1 *Mol.* der zweibasischen Äpfelsäure 1 *Mol.* der einbasischen Milchsäure tritt. Außerdem wird der Säuregrad des Weines stark vermindert, da an Stelle der mäßig starken Äpfelsäure die etwa dreimal schwächere Milchsäure tritt. Heute ist man sich darüber einig, daß der normale Säurerückgang die Güte der Weine in keinem Falle schädigt. Hält man nach der stürmischen Hefegärung die Keller noch warm, so setzt unmittelbar nach der Hauptgärung der Säureabbau oft sturzartig ein und ist schon vor dem ersten Abstich beendet. Für Moste aus weichen Trauben ist diese Art des Säureabbaues geradezu typisch. In anderen Fällen setzt ebenfalls ganz plötzlich der Säureabbau nach dem ersten oder zweiten Abstich so hastig ein, daß man an eine alkoholische Nachgärung denken könnte.

Bei sehr säurereichen Weinen in kühlen Gärkellern wird der Säureabbau stark verzögert. Er beginnt häufig erst im Sommer, und es dauert sehr lange, bis er beendet ist. Mitunter verzögert er sich sogar noch um ein weiteres ganzes Jahr. Diese Art des Säurerückgangs ist für viele Gewächse des Rheingaus und der Mosel charakteristisch. Den Moselwein macht das beim Säureabbau entwickelte Kohlendioxyd spritzig, frisch und lebendig. Durch einen sehr hohen Säuregehalt wird der Säurerückgang stark verzögert, jedoch kaum endgültig verhindert. In Weinen mit 100 *g/l* Alkohol tritt der Säureabbau in der Regel noch ein, während höhere Alkoholgehalte ihn hindern.

Bezüglich der Ernährung scheinen die Bakterien besondere Ansprüche an die Stickstoffverbindungen zu stellen. Sie wachsen besonders auf der Trubhefe des Weines. Durch frühzeitiges Abstechen kann man deshalb dem Säureabbau entgegenwirken. Dagegen fördert das Belassen des Jungweines auf der Hefe und das wiederholte Aufrühren der Hefe im Jungwein den Säureabbau. Wenn man auch gelernt hat, die Bakterien im Laboratorium auf Hefewasserauszügen zu vermehren, so wollen sie doch im Großbetrieb im Weine aus unbekannten Gründen nicht wachsen.

Maßnahmen zur Regelung des Säureabbaues. Soll der Säureabbau verhindert werden, so brennt man das Gärgut stark ein. In dem Schwefeldioxyd haben wir ein Mittel, das jederzeit gestattet, der Tätigkeit der Bakterien Einhalt zu gebieten. Sehr viel schwieriger ist es, den Säureabbau herbeizuführen. Man muß sich begnügen, das Wachstum der Bakterien dadurch zu fördern, daß alle Umstände hierfür möglichst günstig gestaltet werden. Zunächst wird der Säureabbau gefördert durch warmes Lager während und nach der Gärung. Hierdurch ist der Säureabbau mit großer Sicherheit herbeizuführen. Leider läßt sich besonders das warme Lagern der Jungweine nicht überall durchführen, ohne gleichzeitig den Charakter der Weine von Grund aus zu ändern. Weitere Maßnahmen zur Begünstigung des Säureabbaues sind spätes Abstechen und wiederholtes Aufrühren der Hefe nach Beendigung der Hauptgärung. Ferner hat sich herausgestellt, daß Weine die Säure meist plötzlich abbauen, wenn man ihnen einen Teil der Weinsäure durch Entsäuerung mit kohlensaurem Calcium entzieht.

Die Wasserstoffionenkonzentration. Während man früher als Maß des sauren Geschmacks des Weines den titrierbaren Säuregehalt betrachtete, weiß man heute, daß der Säuregrad eines Weines seiner Wasserstoffionenkonzentration ($H^{\cdot}$) entspricht.

Die Dissoziationskonstanten der wichtigsten organischen Säuren zeigt folgende Tafel:

Weinsäure	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	Milchsäure	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	Primäre Tartrate	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$
Citronensäure	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	Bernsteinsäure	$6{,}65 \cdot 10^{-5}$	„ Malate	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$
Apfelsäure	$3{,}95 \cdot 10^{-4}$	Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	„ Succinate	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
		Gerbsäure	$9 \cdot 10^{-6}$		

Man bestimmt die $H^{\cdot}$ durch Messung der Rohrzuckerinversion bei 76° oder durch Messung des Potentials an der Chinhydronelektrode (Bd. VIII, 253). Die $H^{\cdot}$ deutscher Weine, die einen titrierbaren Säuregehalt von 4,3—18,4‰ aufwiesen, lag zwischen 0,17 und 1,8 *mg/l* $H^{\cdot}$-Ion, was dem Säuregrad einer $^{n}/_{5000}$- bis $^{n}/_{600}$-Salzsäure entspricht. Besonders beachtenswert ist, daß zwar im allgemeinen mit Steigen der titrierbaren Säure auch der Säuregrad steigt, daß aber beide Größen nicht proportional sind.

Bukettstoffe. Man unterscheidet primäre und sekundäre Traubenbukette, Gärungs- und Lagerbukette.

Die primären Traubenbukette, die für die Güte des Weines am meisten ausschlaggebend sind, stammen aus der Traube. Mit zunehmender Reife nimmt das Traubenbukett meist zu. Am Stock können diese Bukettstoffe durch Fäulnisvorgänge stark verändert werden. So verliert der Riesling bei der Edelfäule sein charakteristisches Traubenbukett vollständig, und an seine Stelle tritt ein

sherryartiges Oxydationsbukett. In manchen Weinen tritt das für die Trauben charakteristische Bukett ganz verändert auf. Man nimmt deshalb an, daß in der Traube auch sekundäre Bukettstoffe vorhanden sind, die durch die Hefe erst in Weinbukettstoffe übergeführt werden. Man hat sich etwa vorzustellen, daß sowohl die primären als auch die sekundären Bukettstoffe aus Eiweißstoffen der Traube herstammen. Die primären Bukettstoffe aber werden von der Traube selbst aus diesen Eiweißstoffen durch bestimmte Enzyme erzeugt, während die sekundären erst durch die Hefe aus dem Traubeneiweiß gebildet werden. In ähnlicher Weise scheinen auch die Hefen selbst ihr eigenes Eiweiß zu Gärbuketten abzubauen. Man versprach sich davon bei Einführung der Reinhefen in die Kellerwirtschaft große Erfolge. Bald aber zeigte sich, daß diese Gärbukette sehr flüchtiger Natur sind. Bei den Jungweinen tritt zunächst das Gärungsbukett aufdringlich hervor. Es verliert sich allmählich, und die Traubenbukette erscheinen immer leuchtender. Im Laufe der Jahre verändern sich auch diese Bukette, und an ihre Stelle tritt das Lagerbukett, das schließlich Firne oder Altersbukett genannt wird. Auch der Brot- oder Spaniolgeschmack des Tokaiers oder Sherrys ist auf solche Veränderungen, die auf einer Oxydation beruhen dürften, zurückzuführen. Daß jeder Jungwein zum Ausbau gewisse Luftmengen nötig hat und daß der Wein tatsächlich beim Ausbau Sauerstoff verbraucht, ist schon lange bekannt.

Ester und Acetale. Während des Ausbaues der Weine dürfte in gewissem Maße auch eine Veresterung der Säuren und eine Vereinigung der vorhandenen Aldehyde mit den Alkoholen zu Acetalen stattfinden. Die Bedeutung dieser Stoffe für das Weinbukett ist aber sicher nur gering. Sicher scheint nur zu sein, daß sich in manchen Weinen Essigester in nicht ganz unbeträchtlicher Menge vorfindet. In alten Weinen soll auch das Acetal $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ vorkommen.

Schließlich sei hier noch der Önanthäther besprochen, der wohl als der Träger des Weingeruchs angesprochen, aber nicht mit dem Bukett verwechselt werden darf. Beim Destillieren des Hefegelägers erhält man in sehr geringen Mengen das Weinfuselöl (Wein-, Drusen- oder Kognaköl), das zwischen 220 und 312° siedet. Infolge Beimengung von Kupferverbindungen, die aus dem Destillierapparat stammen, ist es grün gefärbt. In Wasser ist das Öl fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Alkohol. Im Wein soll es etwa in Mengen von 0,0001–0,0025% vorkommen. Chemisch erwies es sich als ein Gemisch von Äthyl- und Amylestern höherer Fettsäuren, besonders der Caprin- und Caprylsäure.

Stickstoffverbindungen. Man hat die Stickstoffverbindungen in Eiweiß, Albumosen, Peptone, Säureamide und Ammoniak zu zerlegen versucht, ohne jedoch bis jetzt zu einem sicheren Ergebnis zu kommen. Gewöhnlich beschränkt man sich auf Gesamtstickstoff- und Ammoniakbestimmungen. Der Gesamtstickstoffgehalt deutscher Weine schwankt etwa zwischen 0,2 und 1,6 *g/l*, der Ammoniakstickstoffgehalt etwa zwischen 0,03 und 0,25 *g/l*. Da im allgemeinen der Stickstoffgehalt der Moste bedeutend höher als der der Weine ist, so darf man annehmen, daß gerade die Hefe die meisten Stickstoffverbindungen für sich verbraucht.

Mineralbestandteile. Man unterscheidet: 1. Rohasche, d. i. der beim Veraschen des Weines hinterbleibende Rückstand A; 2. Reinasche, d. i. Rohasche abzüglich des in ihr enthaltenen Kohlendioxyds $R = A - CO_2$; 3. Mineralbestandteile, d. i. Rohasche, abzüglich des Carbonatrestes und des Oxydsauerstoffs $M = A - CO_3'' - O''$.

Die Weinasche reagiert in der Regel stark alkalisch. Nur sehr schwefelsäure- oder phosphorsäurehaltige Weine liefern ausnahmsweise fast neutrale Aschen.

Der Most ist stets aschenreicher als der Wein. Im allgemeinen liefern die Weine 10% ihres Extraktgehalts an Asche. Die Asche von 1 *l* Wein beträgt etwa 1,3–4 *g*.

Manchmal kommen auch Weine mit relativem Aschenreichtum oder -mangel vor, d. h. Weine, in denen das Verhältnis Extrakt : Asche = 100 : 10 bedeutend über- oder unterschritten wird. In heißen Jahrgängen und sehr trockenem Boden ist allgemein der Aschengehalt niedrig, weil dann die Rebe infolge des Mangels an Bodenfeuchtigkeit nur wenig Mineralsalze aufnehmen kann. Von Einfluß auf den Aschengehalt ist auch die Behandlung der Maische. Rasches Abpressen der Maische vermindert den Extrakt und den Aschengehalt der Weine (Beispiel: Moselweine); langes Stehenlassen oder gar Maischegärung vermehrt sowohl Extrakt- als Aschengehalt, z. B. sind Rotweine ganz allgemein an Extrakt und Asche reicher als Weißweine. In der Weinasche kommen in der Regel folgende Stoffe vor:

1. Kationen: Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Mangan (fehlt manchmal), ferner Kupfer (von der Bespritzung der Trauben mit Kupferkalkbrühen herrührend), selten Arsen. Lithium ist bisher im Wein nicht gefunden worden.

2. Anionen: Phosphat-, Sulfat-, Chlor-, Silicat-, Carbonat-, Sauerstoffion. Außerdem in Spuren manchmal Borat- und Fluorion.

Die Asche enthält etwa 25–40–60% K_2O, 2% Na_2O, 4–6% CaO, 6% MgO, je 0,5% Fe_2O_3 und Al_2O_3, 10% SO_3, 10–20% P_2O_5, 1–3% Cl, 1% SiO_2; der Rest verteilt sich auf wenig CO_2 und viel basischen Sauerstoff.

Kationen: Kalium. Der Gehalt an Kalium ist den stärksten Schwankungen unterworfen. Man hat in deutschen Weinen 0,16–2,48 *g* K_2O, in gegipsten Südweinen 3–4,25 *g* K_2O gefunden. In deutschen Weißweinen sind Gehalte bis zu 0,6 *g* als niedrig, 0,6–1,0 *g* als normal, über 1 *g* als hoch zu bezeichnen. In Rotweinen werden diese Werte noch überschritten.

Natrium. Im Durchschnitt ist der Natriumgehalt gering. Meist bleibt er unter 0,1 *g*, wobei er bis auf wenige *mg* sinken kann.

Calcium. Meist findet man 0,1–0,2 *g* CaO. Durch das Gipsen und Phosphatieren vermag der Kalkgehalt außerordentlich zu steigen (bis zu 0,5 und 0,8 *g*). Bei richtig ausgeführten Entsäuerungen hingegen nimmt der Kalkgehalt nur unwesentlich zu.

Magnesium. Die meisten Weine enthalten 0,1–0,24 *g* MgO; selten sinkt es unter 0,1 *g*, selten steigt es bis 0,3 *g*.

Mangan. Es kommt nur in sehr geringen Mengen im Wein vor; manchmal scheint es ganz zu fehlen. Der Mittelwert dürfte etwa 2 *mg* betragen. Heidelbeerweine sollen bis 0,3 *g* Manganion enthalten.

Eisen. Eisen scheint in Mengen von 3–50 *mg* Fe_2O_3 vorzukommen.

Aluminium. Ob das Aluminium aus der Traube stammt oder durch Verunreinigung mit Erde, Staub u. s. w. auf die Trauben gelangt, ist nicht bekannt. Man findet etwa 0–20 *mg* Al_2O_3.

Kupfer. Es gelangt auf die Trauben durch Bespritzung der Reben mit kupferhaltigen Brühen; infolgedessen sind heute fast alle Weine kupferhaltig. Während der Gärung wird allerdings ein großer Teil des Kupfers unlöslich; der Rest, der im Weine bleibt, beträgt etwa 0,1–2,5 *mg Cu*.

Arsen. Arsen kommt in manchen Weinen in sehr geringer Menge vor (0,003–0,5 *mg*). Da man neuerdings die Trauben mit Arsenbrühen behandelt, ist die Gefahr, daß größere Mengen Arsen in den Wein gelangen, näher gerückt.

Anionen: Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt deutscher Weine schwankt zwischen 0,15–0,4 *g* P_2O_5; Likörweine enthalten keine größere Phosphorsäuremengen, wohl aber die *konz.* Süßweine. So findet man in Tokaierweinen 0,6–0,8 *g* P_2O_5, manchmal sogar bis 1,2 *g*.

Schwefelsäure. Ein kleiner Teil der Schwefelsäure stammt aus der Traube selbst, der größere Teil rührt davon her, daß beim Einbrennen das Schwefeldioxyd allmählich in Schwefelsäure übergeführt wird. Auch das Gipsen erhöht den Sulfatgehalt ganz außerordentlich.

In deutschen Weinen beträgt normalerweise der Gehalt an SO_3 0,15–0,30 *g*; während einerseits der SO_3-Gehalt bis auf 0,02 *g* sinken kann, vermag er fehlerhafterweise auch sehr zu steigen. Mengen von mehr als 0,5 *g* machen die Weine schwefelsäurefirn. In solchen Weinen hat man bis zu 2,1 *g* SO_3 feststellen können. Ausländische, offenbar gegipste Weine können 1–3 *g* SO_3 enthalten.

Chlorwasserstoff. Normalerweise findet man sehr wenig Chloride im Wein, gewöhnlich nur 10–90 *mg Cl*.

Kieselsäure. Sie findet sich regelmäßig, wenn auch nur in geringen Mengen, im Wein vor.

Borsäure. Sie scheint in sehr vielen Weinen, allerdings immer nur in Mengen von wenigen *mg* vorzukommen.

Fluorwasserstoff. Naturweine sollen 5–10 *mg* Fluorwasserstoff enthalten können. Größere Mengen sind auf Zusatz von Fluoriden zur Gärungshemmung zurückzuführen.

Die Weingase. Die Luft. Der Luftsauerstoff oxydiert gewisse Bestandteile des Mostes und des Jungweines unter starker Braunfärbung. Um dies zu verhindern, werden die Jungweine eingebrannt. Gleichwohl kann die Luft beim Ausbau nicht entbehrt werden. Sie wird dem Wein zugeführt bei den verschiedenen Abstichen. Auch durch die Faßwand tritt Luft zum Wein. Der Wein schwindet beim Lagern, d. h. er verdunstet durch die Poren des Faßholzes. Die Größe des Schwundes hängt ab von der Größe der Gebinde, von der Beschaffenheit des Holzes und der Beschaffenheit des Kellers. Dabei dringt Luft in das Faß ein und wird vom Wein absorbiert. Der Ausbau der Jungweine wird durch den Luftzutritt begünstigt; ja man kann durch reichliches Lüften den Ausbau beschleunigen, allerdings nur unter Schädigung der Güte des Weines.

Das Kohlendioxyd. Jeder Jungwein ist mit Kohlendioxyd übersättigt. Während des Ausbaues verliert er allmählich dieses Gas mehr oder weniger vollständig. Beim Säurerückgang bildet sich ebenfalls Kohlendioxyd. Da man manche Weine (z. B. Rheingauer) fast kohlendioxydfrei, andere (z. B. Moselweine) kohlendioxydhaltig wünscht, so bringt man die Weine während des Ausbaues je nach Bedarf mit Luft in Berührung, wobei sie das Kohlendioxyd leicht und rasch abgeben.

Fehler und Krankheiten des Weines. Unter Mängeln eines Weines versteht man die natürlichen Über- und Unterschüsse an irgend einem Weinbestandteile, die sich in Farbe, Geruch oder Geschmack offenbaren. Soweit diese Mängel nach den Weingesetzen beseitigt werden können, sind sie bereits früher besprochen. Unter Weinkrankheiten versteht man alle nachteiligen Veränderungen, die durch Organismen hervorgerufen werden; sie sind deshalb innerhalb gewisser Grenzen übertragbar und können sich allmählich verstärken. Weinfehler schließlich sind unerwünschte Veränderungen, die nicht auf Organismentätigkeit beruhen, sondern entweder durch chemische und physikalische Vorgänge hervorgerufen werden oder durch Aufnahme fremder Stoffe zustande kommen. Streng sind Mängel, Fehler und Krankheiten nicht zu trennen. So begünstigt z. B. der Mangel an Säure das Auftreten gewisser Organismen, die die Wein- und Äpfelsäure zerstören. Durch diese krankhafte Säurezersetzung kann dann der Fehler des Schwarzwerdens hervorgerufen werden u. s. w. In der Kellerwirtschaft muß als Regel gelten, eine mangelhafte Zusammensetzung der Moste und Maischen gleich von Anfang an so zu verbessern, daß später Fehler und Krankheiten im Wein nicht auftreten. Entstehen dennoch manchmal Fehler oder Krankheiten, so muß man möglichst bald entsprechende Maßnahmen treffen und nicht warten, bis der Wein vollständig verdorben ist.

Alle bisher geschilderten Verfahren der Kellerwirtschaft stellen ein zusammenhängendes System von Maßnahmen dar, die in der Regel gestatten, aus gesunden, reifen Trauben auch gesunde und reintönige Weine zu erzeugen. Sind die Trauben

nicht gesund oder werden in der Kellerwirtschaft irgend welche Fehler begangen, so ist das Ergebnis häufig ein fehlerhafter Wein. Manchmal kommt es allerdings auch vor, daß trotz Aufwendung aller Sorgfalt der Wein nicht den gehegten Erwartungen entspricht.

Fehler des Weines. 1. Der schwarze Bruch oder das Schwarzwerden. Die Weine färben sich dunkel bis schwarz; schließlich kann sich ein schwarzer Niederschlag ausscheiden und der Wein sich mehr oder weniger wieder von selbst klären. Hervorgerufen wird der Fehler durch die Bildung von unlöslichem, schwarzem Ferritannat. Die Bildung des Niederschlags wird durch Säurearmut des Weines begünstigt. Zur Beseitigung des Fehlers gibt man dem Weine eine Blauschönung.

2. Der weiße Bruch. Unter Umständen werden die Weine leicht bläulich; allmählich scheidet sich ein weißlichgraublauer Niederschlag aus. Dabei handelt es sich um die Bildung des unlöslichen Ferriphosphats. Diese Trübung verschwindet, falls der Wein in farblosen Flaschen im Tageslicht steht, von selbst, im Dunkeln aber kehrt sie wieder, wobei offenbar eine Reduktion der Ferrisalze im Licht und eine Oxydation im Dunkeln stattfindet. Auch hier wird der Fehler durch eine Blauschönung beseitigt.

3. Der braune Bruch der Weißweine. Besonders die Moste und Jungweine neigen zu diesem Fehler. Solche Weine färben sich im offenen Glase von oben her zunächst bräunlich. Allmählich wird die Farbe dunkler; es kann zur Bildung eines eigenartig schillernden Häutchens kommen, und schließlich scheidet sich ein brauner, flockiger Niederschlag ab. Das Bukett geht dabei verloren. Der Geruch erinnert an gedörrtes Obst, der Geschmack an alte Süßweine. Man vermutet als Ursache des braunen Bruches die Anwesenheit einer Oxydase, die an gewisse Bestandteile des Mostes oder Weines den Luftsauerstoff überträgt. Im Schwefeldioxyd haben wir ein Mittel an der Hand, um den braunen Bruch fast mit Sicherheit zu verhüten. Zunächst werden deshalb alle Jungweine grundsätzlich beim ersten Abstich eingebrannt. Ist es beim Wein schon zur Abscheidung unlöslicher brauner Stoffe gekommen, so unterstützt man die Wirkung des Schwefeldioxyds durch eine Schönung mit Gelatine, Käsestoff oder Hefegeläger.

4. Braunwerden der Rotweine. Der Bruch tritt besonders bei Weinen aus faulen Trauben auf oder wenn der Tresterhut während der Gärung nicht rechtzeitig gestoßen wurde. Die zum Braunwerden neigenden Rotweine verlieren zuerst ihre leuchtende Farbe und werden mißfarbig; schließlich, in schweren Fällen, erinnern sie an braune Lehmbrühen. Selbst solche Weine lassen sich durch Einbrennen und Pasteurisieren auf $45-85^0$ wieder herstellen.

5. Der Schal- oder Luftgeschmack und die Firne. Besonders in kleinen Weinen tritt ein Mangel an Kohlendioxyd auffällig hervor, der durch zu starkes Lüften beim Abstechen begünstigt wird. Häufig verbessert sich der Geschmack solcher Weine von selbst, sonst führt man die nötige Kohlendioxydmenge künstlich zu. In manchen südlichen Dessertweinen ist der Luftgeschmack, der hier als Brot- oder Spaniolgeschmack bezeichnet wird, erwünscht. Zu seiner Erzielung läßt man den Wein in nicht ganz vollen Fässern in warmen Kellern lagern.

Verwandt mit dem Luftgeschmack dürfte die Firne alter Weine sein, da sie wohl ebenfalls auf eine Luftoxydation gewisser Bestandteile zurückgeführt werden muß. Man kann das Firnwerden verzögern durch rechtzeitige Flaschenfüllung; gänzlich verhindern läßt sie sich jedoch nicht.

6. Die Schwefelsäurefirne. Findet der Wein Gelegenheit, größere Mengen Schwefelsäure aufzunehmen, so wird er im Geschmack strohig und trocken, eben infolge des hohen Schwefelsäuregehalts. Dieser Fehler kann nicht wieder beseitigt werden. Der hohe Schwefelsäuregehalt ist meist darauf zurückzuführen, daß die Weine in Fässern gelagert werden, die vorher jahrelang leer gelegen haben, dabei immer wieder eingebrannt, aber vor dem Füllen nicht sorgfältig ausgelaugt worden sind.

7. Weintrübungen. Außerdem treten noch Ausscheidungen und Trübungen aller Art auf. Sehr harmlos sind Ausscheidungen von Weinstein. Unangenehmer sind ganz feine Trübungen.

8. Geschmacks- und Geruchsfehler. Erwähnt seien wenigstens noch der Schimmelgeschmack (herrührend von schimmligen Trauben oder von verschimmelten Fässern), der Stopfengeschmack (durch fehlerhafte Korke verursacht), der Holzgeschmack (von nicht weingrün gemachten Fässern herrührend), der Faßgeschmack (auf ungereinigte Fässer zurückzuführen) und der Rappengeschmack (von der Vergärung auf unreifen, grünen Rappen herrührend); ferner der Hagel-, Erd-, Frost-, Rauchgeschmack. Auch ganz fremdartige Geruchs- und Geschmacksstoffe nimmt der Wein leicht auf, so Kreosot-, Lack-, Filter-, Sack-, Metallgeschmack u. a.

Krankheiten. 1. Das Kahmigwerden. Beim Stehen an der Luft überzieht sich der Wein gewöhnlich in kurzer Zeit mit einer Kahmhaut, die zuerst ein ganz dünnes Häutchen ist, allmählich aber eine dicke Decke wird, so daß sie zu Boden sinkt und den ganzen Wein trübt. Die Kahmhaut wird aus Zellen und Sproßverbänden der Kahmhefen gebildet. Diese brauchen vor allem Sauerstoff. Anfangs richten sie im Wein keinen großen Schaden an; im Laufe der Zeit zerstören sie aber den Wein vollständig. Durch einfaches Spundvollhalten der Fässer kann man vorbeugen. Hat sich eine Kahmhaut gebildet, so zieht man den Wein unter gleichzeitiger Filtration in ein anderes, kräftig eingebranntes Faß ab.

2. Der Essigstich ist die gefürchtetste Weinkrankheit deshalb, weil schon verhältnismäßig kleine Essigsäuremengen (1—2 *g/l*) hinreichen, den Wein ungenießbar zu machen. Die Essigsäurebakterien sind an ziemlich hohe Säure- und Alkoholmengen gewöhnt, so daß weder Most noch Wein einen natürlichen Schutz vor diesen Bakterien besitzen. Man darf sagen, daß alle Maßnahmen der Kellerwirtschaft schließlich darauf hinauslaufen, die Entwicklung der Essigbakterien zu hemmen. Erst Weine mit 14 Maß-% Alkohol sind vor den Angriffen der Essigbakterien geschützt. Auf kellergerechten Wegen kann man nur folgendes erreichen: Durch Entkeimung mit dem E.-K.-Filter (S. 458) kann man wohl die Essigbakterien entfernen, nicht aber die gebildete Essigsäure.

3. Der Milchsäurestich. Er äußert sich in einem süßlich-säuerlichen, etwas kratzenden Geschmack und einem an Sauerkraut erinnernden Geruch. Die Krankheit kann schon während der Hauptgärung auftreten. Die Milchsäure entsteht dabei aus den Zuckerarten, wobei gleichzeitig Kohlendioxyd und Essigsäure gebildet wird. Am leichtesten wird die Fructose angegriffen; sie wird zum größten Teil in Mannit übergeführt, so daß für diesen Fall der Milchsäurestich in die Mannitgärung übergeht.

Die als Erreger des Milchsäurestichs in Frage kommenden Organismen sind von den in Milch-, Bier-, Stärkelösungen u. s. w. vorkommenden Milchsäurebakterien verschieden. Man unterscheidet die Arten des Bacterium mannitopoeum und die des Bacterium Gayoni. Genügende Säure im Gärgut, rasche und vollständige Vergärung des Zuckers, rechtzeitiges und genügendes Einbrennen, kühles Lagern verhindern die Krankheit. Durch E.-K.-Filter gelingt es auch leicht, die Keime zu entfernen; allein die entstandenen unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffe lassen sich nicht vollständig beseitigen, wenn man auch durch Behandeln mit Eponit (aktiver Kohle) diese Fehler etwas zu mildern vermag.

4. Die Mannitgärung. Sie ist eine besondere Form des Milchsäurestichs, wobei die Fructose in Mannit übergeht. Durch hohe Temperatur während der Lese und Hauptgärung wird die Mannitgärung sehr begünstigt; man wirkt ihr durch starkes Schwefeln und wiederholtes Kühlen während der Gärung entgegen.

5. Das Zähewerden. Es äußert sich darin, daß der Wein schleimig und dickflüssig wird. Beim Ausgießen zieht er Fäden und fällt lautlos ins Glas. Mitunter entwickelt er Kohlendioxyd und trübt sich. Im allgemeinen ist das Zähewerden eine harmlose Krankheit, die besonders säure- und gerbstoffarme Weißweine befällt.

Manche zähen Weine klären sich von selbst; sonst zerreißt man den Schleim durch Rühren des Weines und schönt dann mit Gerbstoff und Gelatine allein oder zusammen mit spanischer Erde.

6. Das Umschlagen der Rotweine (la tourne). Es beginnt mit einer Verschlechterung der Farbe; der Geschmack wird fade; dann trübt sich der Wein und wird braun. Dabei tritt ein scharfer Geruch und Geschmack auf unter Kohlendioxydentwicklung. Diese Veränderungen werden durch das Bacterium tartarophthorum bewirkt, das die Weinsäure rasch und vollständig zerstört und Essig- und Propionsäure bildet. Auch das Glycerin wird stark angegriffen. Umgeschlagene Rotweine können nicht wieder hergestellt werden.

7. Das Bitterwerden der Rotweine. Weißweine werden nur dann bitter, wenn sie auf den Trestern vergoren werden. Beim Bitterwerden nimmt der Rotwein einen eigentümlichen Geruch an; die Farbe wird stumpf, der Geschmack fad und süßlich. Oft werden die Weine auch trüb, und der Farbstoff scheidet sich in dicken braunroten Absätzen aus. Der anfänglich schwache Bittergeschmack verstärkt sich allmählich so, daß der Wein ungenießbar wird.

8. Hefetrübungen. Während sich gewöhnlich die Hefe nach der Hauptgärung gut absetzt, sprossen manche Hefen nach beendeter Gärung noch weiter unter Bildung von flüchtiger Säure. In Weinen, die nicht rechtzeitig abgestochen werden, zersetzt sich die Hefe unter Mitwirkung der Bakterien. Solche Trübungen sind dann sehr schwer zu beseitigen.

9. Der Böckser. Diese Krankheit wird hervorgerufen durch die Bildung von Schwefelwasserstoff und vielleicht auch von anderen flüchtigen Schwefelverbindungen. Der sog. gutartige Böckser tritt in vielen Jungweinen auf; er verschwindet in der Regel von selbst. Die zweite Art des Böcksers ist viel hartnäckiger und kaum zu beseitigen. In den meisten Fällen ist der Böckser auf die Anwesenheit von freiem Schwefel zurückzuführen, den die Hefe zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren vermag. Auch gewisse Bakterien sollen im Wein Schwefelwasserstoff erzeugen. Man sucht den Böckser durch starkes Einbrennen zu beseitigen.

10. Das Mäuseln. Mäuselnde Weine zeigen einen äußerst widerlichen Geruch und Geschmack, der lange am Gaumen haftet. Er wird zweifellos durch Bakterien verursacht. Das Mäuseln ist eine schwere Krankheit, deren Folgen nicht zu beseitigen sind. Mit Hilfe von Eponit gelingt es, den üblen Geruch wenigstens so weit zu beseitigen, daß der Wein zum Brennen verwendet werden kann.

Weingesetzgebung. Deutschland. Weingesetz vom 25. Juli 1930. Deutscher Wein darf nicht mit ausländischem verschnitten werden; jedoch darf deutschem Rotwein bis zu einem Viertel ausländischer Rotwein zugesetzt werden. Süßwein darf nur mit Süßwein verschnitten werden. Inländische Erzeugnisse dürfen mit Zucker oder Zuckerlösung so verbessert werden, daß sie bezüglich ihres Säure- und Alkoholgehalts Weinen derselben Gegend aus guten Jahren angeglichen werden; jedoch dürfen höchstens 25 *l* Zuckerwasser auf 75 *l* Most oder Wein zugesetzt werden.

Die Stoffe, die bei der Kellerbehandlung verwendet werden dürfen, werden namentlich aufgezählt (Weinhefe, Reinhefe, kohlensaurer Kalk, schweflige Säure, Kohlensäure, Fischblase, Gelatine, Tannin, Eiweiß, Käsestoff, Ferrocyankalium, spanische Erde, Asbest, Cellulose u. dgl., Holz- und Knochenkohle). Gezuckerter Wein darf nicht als Natur- oder Auslesewein oder mit Wachstumsangabe bezeichnet werden. Geographische Bezeichnungen müssen die Herkunft bezeichnen. Nur einzelne Gemarkungs- und bestimmte Lagenamen dürfen als Gattungsnamen für gleichwertige Erzeugnisse nahegelegener Gemarkungen oder Lagen benutzt werden. Der Verschnitt darf nur dann nach einem Anteil benannt werden, wenn dieser Anteil $^2/_3$ der Gesamtmenge beträgt und die Art bestimmt. Verschnitte dürfen keine Wachstumsangabe tragen.

Die Nachahmung von Wein ist verboten. Die Herstellung von Obst- und Beerenwein sowie von Haustrunk ist gestattet. Haustrunk darf nur im eigenen Haushalt verbraucht werden. Bei Schaumweinen muß angegeben werden, in welchem Lande er auf Flaschen gefüllt worden ist. Imprägnierte Schaumweine müssen als solche bezeichnet sein. Weinbrand muß mindestens 38 Raumteile Alkohol enthalten und aus Wein gewonnen sein. Weinbrandverschnitt muß mindestens $^1/_{10}$ Weinbrand enthalten. Weinbrand, der nach französischem Recht Cognac genannt werden darf, darf unter bestimmten Bedingungen ebenfalls als Cognac bezeichnet werden. Die Einfuhr von gesetzwidrig hergestellten Getränken ist verboten. Über alle Weingeschäfte sind genau vorgeschriebene Bücher zu führen. Die Durchführung des Gesetzes ist von Sachverständigen im Hauptberufe zu überwachen.

Frankreich. Der Verkehr ist durch allgemeine strafrechtliche Gesetze und eine übergroße Zahl Sondervorschriften geregelt. Als betrügerisch sind alle Verfahren anzusehen, die eine Änderung in der

natürlichen Beschaffenheit des Weines bezwecken, um den Käufer über wesentliche Eigenschaften oder den Ursprung des Weines zu täuschen.

Erlaubt ist *a)* bei Wein das Verschneiden, das Gefrierenlassen, das Pasteurisieren, das Schönen, der Zusatz von schwefliger Säure und Alkalibisulfiten (der Wein darf nicht mehr als 450 *mg/l* SO_2 mit 10% Überschreitung enthalten), der Zusatz von Citronensäure höchstens 50 *g/hl*;

b) bei Most das Schwefeln, Zusatz von Weinsäure bei Säuremangel, von Ammon- und Calciumphosphat, von Gips und von Zucker innerhalb bestimmter Grenzen, die Verwendung von Reinhefe. Unvergorene, stumm geschwefelte Moste dürfen nicht als Wein, wohl aber als süßer Wein (vin doux) bezeichnet werden.

Verboten ist bei der Weinbereitung: Die Verwendung von anderen zucker- oder stärkehaltigen Früchten (z. B. Feigen, Reis, Gerste), von Farbstoffen, von Säuren, von Kochsalz in Mengen von mehr als 1 *g/l*, von Wasser und Alkohol, von Glucose, von Entsäuerungsmitteln, von Entschwefelungsmitteln. Gegipster Wein mit mehr als 2 *g/l* Kaliumsulfat darf nicht in den Verkehr kommen.

Die Zuckerung darf beim Most oder der Maische, nicht beim Wein erfolgen. Auf 3 *hl* Trauben darf höchstens 9 *kg* Zucker verwendet werden. Auch der Zuckerverbrauch für den Haustrunk unterliegt gewissen Beschränkungen. Nur während der Weinlese darf gezuckert werden; die Zuckerung wird von der Verwaltung überwacht. Der Zucker für die Verbesserung unterliegt einer besonderen Abgabe (40 Fr. für 100 *kg*). Über den Verkehr mit Zucker und über den Zuckerverbrauch sind besondere Anzeigen oder Buchführungen vorgeschrieben. Jährlich hat der Winzer genaue Angaben über erzeugten Wein, Weinvorräte, Rebfläche, Bezug oder Abgabe von Erzeugnissen zn machen. Der Verkehr mit Wein unterliegt einer besonderen Überwachung. In der Stadt Paris darf Wein nicht hergestellt werden. Geheimmittel für die Weinbereitung und Weinfälschungsmittel sind verboten.

Tresterweine und deren Verschnitte mit Wein dürfen nicht verkauft werden; Diffusionsweine gelten unter gewissen Bedingungen als Wein. Rosinenweine und deren Verschnitte mit Wein müssen als solche gekennzeichnet werden. Sie unterliegen besonderen Abgaben.

Flaschengärungsschaumwein darf die Bezeichnung vin mousseux tragen; dem Imprägnierungsschaumwein muß in der Bezeichnung das Wort fantaisie beigefügt werden. Als eau de vie de vin, alcohol de vin, esprit de vin dürfen nur reine Weindestillate bezeichnet werden.

Gewisse Herkunftsbezeichnungen sind ausdrücklich geschützt, so z. B. Champagne-Schaumweine, Kognakweinbrand, Banguls, Bordeaux u. s. w.

Die mißbräuchliche Wachstumsangabe ist verboten. Auch der Gebrauch von Irrtum erregenden Aufschriften über die Herkunft ist verboten.

Spanien. Gestattet ist der Verschnitt, der Zusatz von Weinalkohol, das Gefrierenlassen, das Pasteurisieren, die Verwendung von Reinhefen, das Schönen, das Schwefeln (bis zu 200 *mg/l* SO_2), der Zusatz von Weinsäure zu säurearmen Mosten, das Gipsen (in gewöhnlichen Weinen dürfen höchstens 2 *g/l* SO_4K_2 vorkommen; für edle, trockene oder süße Weine ist keine Grenze vorgeschrieben).

Portugal. Verboten ist die Verwendung von Zucker, der nicht aus der Traube stammt, und von Farbstoffen (z. B. Holunderbeeren), das Gipsen (mehr als 2 *g/l* SO_4K_2), Zusatz von Kochsalz, unreinem Wasser, Säuren außer Weinsäure, unreinem Industriealkohol, Teerfarbstoffen, Süßstoffen u.s.w. Gestattet ist der Zusatz von Weinsäure und Wasser in bestimmten Grenzen, von schwefliger Säure und deren Salzen (bis zu 350 *mg/l* SO_2), die Mostverbesserung durch Zusatz von Rosinen und *konz.* Most. Als Portweine (mit mindestens 16,5 Maß-% Alkohol) dürfen nur die Dessertweine der Dourogegend, als Madeiraweine nur die Weine der Insel Madeira bezeichnet werden.

Italien. Man unterscheidet Naturweine, Nichtnaturweine und Nachweine. Der Most darf mit Zucker oder *konz.* Most verbessert werden; solche gezuckerte Weine gelten als Naturweine. Nichtnaturweine (außer Schaum-, Wermutweine u. s. w.) dürfen nicht verkauft werden. Sog. Typenweine genießen amtlichen Schutz. Tresterweine dürfen, als Nachweine bezeichnet, verkauft werden. Gestattet ist zuzusetzen: Kaliumcarbonat, neutrales weinsaures Kalium, Wein- und Citronensäure (höchstens 1‰), Sulfite, Schönungsmittel, Alkohol bei besonderen Weinen (Marsala, Likörwein). Ausfuhrweinen darf bis 3 Maß-% Alkohol zugesetzt werden. Nichtnaturweine sind: 1. Weine, die durch Zusatz von Stoffen, obgleich sie in dem Wein vorkommen können, durch ihre Unreinheit die Zusammensetzung der Weine oder die Verhältnisse zwischen den in Naturweinen vorkommenden Bestandteilen verändern; 2. Weine, welchen fremde Stoffe zugesetzt worden sind; 3. Verschnitte von Natur- mit Nichtnatur-, mit Rosinen- oder Nachweinen; 4. Weine mit mehr als 1 *g/l* Kochsalz, mit mehr als 200 *mg/l* gebundener und mehr als 20 *mg/l* freier schwefliger Säure und mit mehr als 2 *g/l* Kaliumsulfat (außer den alkoholreichen Luxusweinen).

Schweiz. Der Verkehr mit Wein ist geregelt durch Bundesratsbeschluß vom 23. Februar 1926. Es werden Begriffsbestimmungen für Wein, Sauser, Rot-, Weiß-, Schiller- und Roséwein gegeben. Bezeichnungen über Erzeugungsort, Lage, Traubensorte, Jahrgang, Bereitungsart müssen wahrheitsgetreu sein. Dies gilt auch für Verschnitte mit der Vergünstigung, daß dem Namen des vorwiegenden Anteils die deutliche Angabe Verschnitt hinzugefügt wird. Zur Kellerbehandlung sind fast dieselben Stoffe (dazu noch Kalium- und Natriumsulfit) zugelassen wie in Deutschland. Weine mit mehr als 2 *g/l* Kaliumsulfat oder mit mehr als 400 *mg/l* schwefliger Säure müssen durch Verschnitt unter diese Zahl gebracht werden (süße Luxusweine dürfen bis 450 *mg/l* SO_2 enthalten, davon 100 *mg* frei).

Verboten ist die Färbung oder Entfärbung von Rotwein, der Zusatz von Frischerhaltungsmitteln, von Säuren und deren Salzen, Süßstoffen, Extrakt- und Bukettstoffen u. s. w. Trocken gezuckerter Wein muß als gezuckerter, mit Alkohol versetzter als avinierter Wein bezeichnet werden. Das Gallisieren ist verboten. Dessertweine müssen aus dem betreffenden Erzeugungsgebiet stammen. Mistellen müssen als solche bezeichnet werden.

Durch das Bundesgesetz vom 7. März 1912 ist die Herstellung von Kunstwein außer als Haustrunk verboten. Als Kunstwein sind anzusehen: 1. Rosinen-, Nachweine u. a.; 2. gallisierte Weine,

die den Vorschriften zuwider hergestellt sind; 3. gewässerte Weine; 4. Verschnitte solcher Kunstweine mit Wein; 5. Verschnitte von Obst- oder Beerenwein mit Wein.

Österreich. Weingesetz 1929. Gestattet sind die Kellerverfahren wie in Deutschland, außerdem noch zur Wiederherstellung kranker Weine 1 *g/l* Weinsäure, die Verwendung von Natriumbisulfit, das Auffärben mit frischen Rotweintrestern oder durch Caramel. Die Herstellung von Dessertweinen mit Hilfe von Zucker, Rosinen und von Alkohol ist gestattet. Die Verbesserung gewöhnlicher Weine ist nur bei schlechter Ernte auf besondere Erlaubnis mit Zucker (nicht mit Zuckerwasser) gestattet. Andere Stoffe, wie Rosinen, Feigen, Süßstoffe, Säuren, Gips, Frischerhaltungsmittel, Farb- und Bukettstoffe dürfen nicht verwendet werden. Gezuckerte Weine dürfen nicht als Naturwein bezeichnet werden. Nachweine dürfen nur für den eigenen Haushalt hergestellt werden. Sondervorschriften zum Schutz der Herkunftsbezeichnung sind neu erlassen worden.

Ungarn. Gesetzartikel IX vom 10. Mai 1924. Gestattet sind dieselben kellerwirtschaftlichen Verfahren wie in Deutschland, dazu noch das Einkochen von Most (außer in Tokaj) zur Herstellung von Wermutwein, das Auffärben mit Caramel oder Saflor, außer in Tokaj, das Eindicken des Mostes, die Verbesserung mit eingedicktem Most. Alkohol darf unter bestimmten Voraussetzungen zugesetzt werden. Herkunftsbezeichnungen müssen wahrheitsgetreu sein. Für Tokaj gelten besondere Bestimmungen. Tokaier (Ausbruch, Szamorodener u. s. w.) müssen in der Hügelgegend gewachsen sein. Verschnitte dieser Weine mit anderen sind verboten. Die Einfuhr unterliegt großen Beschränkungen. Die Ausfuhr von nicht dort gewachsenen Weinen ist verboten.

Literatur: *a)* Traubenweine. A. v. BABO und E. MACH, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, Bd. I: Weinbau von H. KASERER, FR. KOBER, K. KROEMER, G. LÜSTNER, J. MADER und FR. ZWEIFLER, 4. Aufl. Berlin 1924; Bd. II: Kellerwirtschaft von C. VON DER HEIDE, W. BIERMANN, R. MEISSNER und FR. MUTH, 6. Aufl. 1927. — F. BASSERMANN-JORDAN, Geschichte des Weinbaues. 2. Aufl., Frankfurt am Main 1923. — J. BEHRENS und K. KROEMER in LAFAR, Handbuch der technischen Mykologie. Jena 1914, Bd. V. Mykologie der Weinbereitung. — G. CATONI, Manuale pratico di enologia. Trento 1913. — J. DUGAST, Vinification dans les pays chauds. Paris 1910. — F. SCHMITTHENNER und C. VON DER HEIDE, Der Wein, Ergänzungswerk zu MUSPRATTS enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie. 4. Bd., 2. Halbbd., S. 941—1212 (mit sehr reichem Schrifttumsnachweis. Auch als Sonderausgabe (mit Weinanalyse) erschienen. Vieweg, Braunschweig 1922. — A. GÜNTHER, Die Gesetzgebung des Auslands über den Verkehr mit Wein. Heymann, Berlin 1910. — A. GÜNTHER und K. v. BUCHKA, Das Nahrungsmittelgewerbe, Bd. II. Leipzig 1916 (auch als Sonderausgabe erschienen). — P. JAMAIN, La vigne et le vin. Paris 1901. — E. MAUMENÉ, Traité théorique et pratique du travail des vins. Paris. — J. NESSLER, Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, 9. Aufl., neu bearbeitet von C. VON DER HEIDE und K. KROEMER, Stuttgart 1930. — P. PACOTTET, Vinification. Paris 1908. — A. DAL PIAZ, Die Weinbereitung und Kellerwirtschaft. Wien und Leipzig. — H. RHEINBERG, Die Herstellung von Schaumwein und Obstschaumwein. Leipzig 1913. — F. SCHMITTHENNER, Weinbau und Weinbereitung (aus „Natur und Geisteswelt"). Leipzig 1910. — L. SÉMICHON, Traité des maladies des vins. Montpellier, Paris 1905. — E. VIARD, Traité général de la vigne et des vins. Paris et Nantes. — *b)* Obstweine. M. BARTH - C. VON DER HEIDE, Die Obstweinbereitung. 10. Aufl. Stuttgart 1930. — J. BÖTTNER, Die Obstweinbereitung, Frankfurt a. d. Oder 1914. — A. CLUSS, Apfelweinbereitung. Stuttgart 1901. — C. JACQUEMIN, La Cidrerie moderne. Malzéville-Nancy. — A. KRAUSE, Apfelweinbereitung. Berlin 1894. — J. LÖSCHNIG, Die Obstweinbereitung. Wien-Leipzig 1911. — A. DAL PIAZ, Die Obstweinbereitung. Wien und Leipzig 1894. — G. WARCOLLIER, Pomologie et Cidrerie. Paris 1909. — *c)* Weinanalyse: TH. W. FRESENIUS, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. München und Wiesbaden 1922. — F. SCHMITTHENNER und C. VON DER HEIDE, Der Wein. Braunschweig 1922. 12. Kap. — CH. BLAREZ, Vins et spiritueux. Paris. — *d)* Zeitschriften: Deutsche Weinzeitung. Mainz. — Wein und Rebe. Mainz. — Der deutsche Weinbau. Karlsruhe. — Das Weinland. Wien. — Schweizerische Weinzeitung. Zürich. — Revue de viticulture. Paris. — Le progrès agricole et viticole. Montpellier. — Zeitschrift für die gesamte Obstverwertung. Leipzig. *C. von der Heide.*

Weinsäure, d- oder Rechtsweinsäure, Dioxybernsteinsäure, $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, von SCHEELE 1768 zuerst isoliert, krystallisiert in farb- und geruchlosen monoklinen Säulen. *Schmelzp.* 170°, *D* 1,7598. Die Weinsäure ist stark pyroelektrisch und triboluminescent; die wässerige Lösung schmeckt stark und rein sauer. 100 Tl. Wasser lösen bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	75°	100°
115	125,7	139,4	156,2	176	195	258	343 Tl.

Es enthalten bei 15° je 100 Tl. einer Lösung von Weinsäure in 90%igem Alkohol: 29,146 Tl., in 100%igem Alkohol: 20,385 Tl., in wasserfreiem Äther: 0,393 Tl. Weinsäure. Krystallisierte Weinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach links; für eine Schichtdicke von 1 *cm* ist α_D: —114°. Dagegen ist die wässerige Lösung rechtsdrehend; für die 20%ige Lösung ist $[\alpha]_D^{20}$: +11,98°. Das spezifische Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur und wachsender Konzentration ab. Bei vorsichtigem Erhitzen zum Schmelzen entsteht eine amorphe Modifikation der Weinsäure: die Metaweinsäure, $C_4H_6O_6$, die nach dem Erkalten eine gummiartige, hygroskopische Masse bildet und in Lösung gleichfalls rechtsdrehend ist. Bei

weiterem Erhitzen auf die Schmelztemperatur tritt Wasserabspaltung ein. Zunächst entsteht Ditartrylsäure, $C_8H_{10}O_{11}$, und sodann unter Aufblähen „unlösliches Weinsäureanhydrid“, $C_4H_4O_5$, oder Isotartridsäure. Alle diese Säuren gehen beim Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure über. Bei der trockenen Destillation bilden sich schließlich neben anderen Stoffen Brenzweinsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, und Brenztraubensäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. Beim Erhitzen der Weinsäure mit 10% Wasser (oder auch mit Alkalilauge oder verdünnten starken Säuren) entstehen bei 175° neben sonstigen Zersetzungsprodukten unter Umlagerung Traubensäure und wenig Mesoweinsäure, bei 165° vorwiegend Mesoweinsäure. Diese Umlagerungen treten auch bei der Verarbeitung der Betriebslaugen der Weinsäurefabrikation ein und verursachen hier eine Minderung der Ausbeute. Die Oxydation einer ammoniakalischen Weinsäurelösung mit Silbercarbonat liefert Oxalsäure. Als weitere Oxydationsprodukte erhält man unter verschiedenen Versuchsbedingungen Glyoxal, $HOC \cdot COH$, Dioxymaleinsäure, $HO_2C \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CO_2H$, und Mesoxalaldehydsäure, $OHC \cdot CO \cdot CO_2H$. Die Bakteriengärung des Ammonsalzes führt zu Bernsteinsäure. Weinsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Von Jodwasserstoffsäure wird sie über Äpfelsäure zu Bernsteinsäure reduziert. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Weinsäurelösung bilden sich Kohlensäure und Essigsäure.

Die Dioxybernsteinsäure enthält 2 asymmetrische Kohlenstoffatome und kommt in den nach der LE-BEL-VAN'T HOFFschen Theorie möglichen 4 isomeren Modifikationen vor. Die beiden optisch aktiven Formen, Rechts- und Linksweinsäure, sind enantiomorph und entgegengesetzt pyroelektrisch; ihre Lösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichts im entgegengesetzten Sinne, aber gleich stark. Diese beiden optischen Antipoden treten zu der inaktiven Traubensäure unter Wärmeentwicklung zusammen. Letztere zeichnet sich vor ihren Komponenten durch geringere Löslichkeit in Wasser aus. Die vierte Form, Meso- oder Antiweinsäure, ist durch intramolekulare Kompensation inaktiv und kann daher im Gegensatz zur Traubensäure nicht in die beiden aktiven Formen gespalten werden. Die 3 ersten Formen krystallisieren ohne, die Mesoweinsäure dagegen mit 1 *Mol.* Krystallwasser.

Präparierte Weinsäure (JOH. A. BENCKISER, Ludwigshafen) ist pulverförmige Weinsäure, die mit geringen Mengen von Paraffin oder Fetten überzogen ist und zur Herstellung von Backpulvern Verwendung findet. Der Überzug verhindert eine vorzeitige Reaktion mit dem Bicarbonat.

Vorkommen. Weinsäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren. In den Weintrauben findet sie sich teils als freie Säure, teils als saures Kaliumsalz. Frisch gekelterter Most enthält 0,3—1,7% Weinsäure. In reichlichen Mengen ist sie in den Tamarinden und, neben Äpfelsäure, in den Vogelbeeren enthalten.

Für die technische Gewinnung von Weinsäure sind eine Anzahl synthetischer Verfahren aus Zucker bzw. Maleinsäure vorgeschlagen worden, die aber nicht über das Versuchsstadium hinauskamen. Die technische Herstellung erfolgt ausschließlich aus den bei der Weingewinnung (Bd. X, 434) anfallenden Abfallprodukten.

Synthetische Methoden. Schon LIEBIG (*A.* 113, 1) hat aus Milchzucker durch kräftige Oxydation mit Salpetersäure die Weinsäure neben Traubensäure und anderen Säuren erhalten. HORNEMANN (*Journ. prakt. Chem.* [1] 89, 287) hat als erster den auch noch für die neueren Verfahren zur Darstellung der Weinsäure aus Zucker wichtigen Grundsatz erkannt, daß die Zucker bzw. Kohlenhydrate, die bei der Oxydation zunächst Zuckersäure und nicht Schleimsäure ergeben, wie z. B. Stärke und Glucose, die höchsten Ausbeuten an Weinsäure liefern. In dieser Richtung bewegen sich die Patente der DIAMALT A.-G., München. So will das *D. R. P.* 389 624 [1924] die Weinsäure aus Zuckersäure durch Elektrolyse in saurer Lösung mit Diaphragma herstellen, während das *D. R. P.* 415 685 [1926] die Oxydation durch Peroxyde, wie Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd, schützt. Die Zuckersäure erzeugt man vorteilhaft aus Kohlenhydraten, die mit Salpetersäure oder Stickoxyden in schwefelsaurer Lösung allein oder in Gegenwart von metallischen Katalysatoren bei höherer Temperatur behandelt werden (vgl. *D. P. a.* D 32793 der DIAMALT A.-G.; *Friedländer* 14, 299). Die entstandene Zuckersäure kann in gleicher Lösung, die lediglich bis auf einen Gehalt von 5% Schwefelsäure verdünnt wird, mit Bariumsuperoxyd zu Weinsäure weiteroxydiert werden, wobei die Ausbeute, berechnet auf Glucose als Ausgangsmaterial, bis 45% betragen soll. Nach dem weiteren *D. R. P.* 426 864 [1926] der gleichen Gesellschaft soll Weinsäure durch Einwirkung von Superoxyden auf eine wässerige Lösung von Glucose bei Gegenwart von organischen Katalysatoren, insbesondere von Peroxydasen und Oxydasen, hergestellt werden. Nach dem *Zus. P.* 427 415 wird so gearbeitet, daß einer 10%igen Glucoselösung eine *konz.*, frische Lösung von Peroxydase, z. B. ein wässeriger Auszug aus ruhenden Roggenkeimen, zugesetzt und alsdann nach Verdünnung mit einer genügenden Menge Wasser unter Zusatz des Katalysators und von Schlämmkreide die Reaktion beendigt wird. Man rechnet z. B. auf

1 *kg* Glucose etwa 2,5—3 *kg* Wasserstoffsuperoxydlösung von 30%. Die Weinsäure fällt als Calciumtartrat an in einer Ausbeute von 45%, berechnet auf Glucose.

Der zweite Weg der Synthese führt über die Maleinsäure (Bd. VII, 438), die neuerdings leicht zugängig geworden ist. Diese kann durch Behandeln mit Chlor in Dichlorbernsteinsäure verwandelt werden, die dann durch $CaCO_3$ in Weinsäure übergeführt wird (*E. P.* 242 590 [1925] der CHEMISCHEN FABRIK DR. HUGO STOLTZENBERG, Hamburg). Oxydiert man Maleinsäure mit Natriumchlorat und OsO_4, so entsteht Mesoweinsäure (K. A. HOFMANN und Mitarbeiter, *B.* 46, 1667 [1913]). Über die Herstellung von Traubensäure aus Glyoxylsäure s. Bd. V, 836.

Rohstoffe. Während in den Anfängen der Weinsäureindustrie nur die hochprozentigen Rohweinsteine verarbeitet werden konnten, stützt sich die Großfabrikation z. Z. in der Hauptsache auf die getrocknete Weinhefe als Ausgangsmaterial. Neben diesen beiden wichtigsten Rohstoffen kommt in geringerem Maße noch der aus geringwertigen Abfallstoffen gewonnene weinsaure Kalk in Betracht.

Rohweinstein. Alle weinsteinhaltigen Materialien mit einem Gehalt an Gesamtweinsäure über 40% werden handelsüblich als „Rohweinstein" bezeichnet. Man unterscheidet Faßweinstein und Hefeweinstein. Ersterer scheidet sich beim Lagern des Weins an den Faßwandungen in harten Krystallen ab, die von Zeit zu Zeit durch Abklopfen entfernt werden. Geringwertiger als dieses reine und sehr hochprozentige Rohmaterial ist der mehr oder weniger mit Hefe verunreinigte Hefeweinstein. Zumeist wird dieser als Zwischenprodukt aus niederprozentigen Weinhefen, wie sie z. B. in Deutschland anfallen oder wie sie bei der Vergärung nicht gekelterter Traubenmaische entstehen, sowie aus den abgepreßten Weintrestern gewonnen. Zur Gewinnung von Hefe- bzw. Tresterbranntwein werden diese Abfallprodukte zunächst mit Wasser angerührt und der Dampfdestillation unterworfen. Der Rückstand wird mehrfach mit heißem oder kochendem Wasser ausgezogen, die stärkeren Auszüge durch Erkalten der Krystallisation überlassen, während die letzten Waschwässer erneut zum Ansetzen dienen.

Weinhefe. Dieses Hauptrohprodukt kommt getrocknet in hand- bis walnußgroßen Stücken von unregelmäßiger Form und gelblicher bis dunkelroter Farbe in den Handel. Die Weinhefe enthält außer den Hefezellen alle Verunreinigungen der Weinbereitung sowie 15—40% Gesamtweinsäure, teils als Kaliumbitartrat, teils als Calciumtartrat. Nach beendigter Gärung wird der die Hefezellen enthaltende Bodensatz abgepreßt und die erhaltene zähe, lehmartige Masse in dünnen Lagen entweder im Freien oder in besonderen Trockenvorrichtungen möglichst schnell und gründlich getrocknet. Das ist notwendig, da die feuchte Weinhefe ein guter Nährboden für Spalt- und Schimmelpilze ist, durch deren Entwicklung der Weinsäuregehalt rasch zurückgeht. Je nach Herkunft unterscheidet man im Handel italienische Hefen mit 20—30% „Totalsäure", davon etwa 5—6% als Calciumtartrat, französische Weinhefen mit 20—25% Totalsäure, österreichisch-ungarische, rumänische, serbische und bulgarische Weinhefen mit 16—22% Totalsäure, ferner Levantiner und griechische Hefen, die wegen ihres hohen Weinsäuregehalts von 30—42% sehr beliebt sind, und spanische Hefen mit 20—35% Totalsäure, bei denen der hohe Gehalt an Calciumtartrat (infolge des beliebten Gipsens des Weins) auffällt. Die Weinhefe wird nach Graden „Totalsäure" gehandelt, wobei jedoch die Provenienz und die Grädigkeit berücksichtigt werden.

Weinsaurer Kalk. Dieser wird im Ursprungsland aus geringwertigen Hefen und Trestern nach deren Abbrennen gewonnen. Der Destillationsrückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand mehrfach mit heißem Wasser dekantiert und die gesammelten Laugen mit der eben genügenden Menge Kreide neutralisiert. Bei zu weitgehender Neutralisation erhält man ein dunkelfarbiges, stark verunreinigtes Produkt. Der erhaltene Niederschlag wird getrocknet. Bei sorgfältiger Arbeit und bei Verwendung reiner Kreide enthält das Endprodukt 50—53% Totalsäure.

Wichtig für den Einkauf des Rohmaterials sind die Handelsanalysen. Um den Gehalt der Weinhefen und des Rohweinsteins an Bitartrat festzustellen, genügt die sog. Bitartratanalyse, die

jedoch den Gehalt an Gesamtsäure (Totalsäure, besonders den Gehalt an weinsaurem Calcium) vernachlässigt, dagegen andere im Material enthaltene Fruchtsäuren u. s. w. mittitriert. Die Ausführung ist folgende:

1,88 *g* des fein gepulverten Musters Weinstein (bei Weinhefe wendet man das Mehrfache, z. B. 9,4 *g*, an) werden mit 100–150 *cm*³ Wasser angerührt und unter Rühren einige Minuten gekocht, alsdann heiß mit $^n/_{10}$-Kalilauge titriert. Indicator empfindliches Lackmuspapier.

Da diese Methode nur bei guten Rohweinsteinen einigermaßen richtige Resultate, dagegen bei Weinhefen einen zu hohen Gehalt an Bitartrat anzeigt, so ist die Methode von KLEIN vorzuziehen: 4,7 *g* fein gepulverte Weinhefe oder 2,34 *g* Rohweinstein werden im Becherglas mit wenig Wasser angerührt, mit etwa 200 *cm*³ Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und etwa 10′ im Sieden erhalten. Alsdann spült man heiß in einen Meßkolben von 500 *cm*³ über, füllt unter Umschwenken zur Marke auf, wiederholt dieses nach dem Abkühlen, filtriert, dampft davon 200 bzw. 400 *cm*³ (bei Weinstein) auf etwa 20 *cm*³ ein, fügt unter fleißigem Rühren 0,5 *g* Kaliumchlorid hinzu und verrührt mit 130 *cm*³ (95%igem) Alkohol. Nach 6–12stündigem Stehenlassen wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, nach dem Durchstoßen in heißem Wasser gelöst (etwa 150 *cm*³), die Lösung zum Sieden erhitzt und noch heiß mit $^n/_{10}$-Kalilauge titriert unter Tüpfeln mit empfindlichem Lackmuspapier. Zur Korrektur des unlöslichen Teiles der angewendeten Substanz sowie der nie fehlenden sauren Fremdkörper wird die Anzahl der Kubikzentimeter entsprechend dem Prozentgehalt an Weinstein gekürzt. In Abzug bringt man bei etwa:

20%igem Material	0,8	40%igem Material	0,6	60%igem Material	0,4	80%igem Material	0,2
30% „ „	0,7	50% „ „	0,5	70% „ „	0,3	90% „ „	0,1

Von den Analysen zur Bestimmung der Totalsäure haben sich die Methoden der Firma GOLDENBERG, GEROMONT & CO. und die von RASCH bewährt, die im wesentlichen auf denselben Prinzipien beruhen, die Weinsäure in Lösung zu bringen, den Kalk zu fällen unter Bildung von Kaliumtartrat und Ausscheidung von Kaliumbitartrat durch Eisessig, welches dann in heißer Lösung titriert wird. Z. B. werden 15 *g* Weinhefe oder 7,5 *g* Weinstein oder weinsaures Calcium mit 25 *cm*³ Wasser und 25 *cm*³ Salzsäure (1,1 *spez. Gew.*) in einem Meßkolben für Hefe von 250 *cm*³ (für hochprozentiges Material von 500 *cm*³) angeschüttelt und nach etwa 2–3h, während welcher Zeit öfters digeriert wurde und die an der Wandung haftenden Teilchen mit etwas Wasser abgespült wurden, bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. 100 *cm*³ des Filtrats werden mit 25 *cm*³ einer Lösung von Kaliumcarbonat (enthält 275 *g* im *l*) vorsichtig versetzt und 5′ lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird in einen Meßkolben gespült und auf 200 *cm*³ aufgefüllt. 100 *cm*³ des Filtrats werden auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale auf etwa 15 *cm*³ eingedampft und unter Umrühren mit 4 *cm*³ Eisessig versetzt. Nach Hinzufügen von 130 *cm*³ Alkohol (96%ig) läßt man einige Stunden stehen, filtriert und wäscht mit Alkohol gut aus. Das Filter wird durchstoßen, das Bitartrat mit kochend heißem Wasser in das gleiche Abdampfgefäß gespült bzw. gelöst (etwa 150 *cm*³) und die Lösung nach dem Aufkochen mit $^n/_5$-Kalilauge, die auf chemisch reinen Weinstein eingestellt ist, titriert unter Tüpfeln mit empfindlichem Lackmuspapier. Das in Prozenten Weinsäure erhaltene Analysenresultat wird korrigiert, u. zw. kommen zur Korrektur des Volumens ungelöster Substanz beim Anfüllen der Meßkolben in Abzug:

Für Hefe . . . . . von	15%	Weinsäure	0,8%	Für weinsaures Calcium von	30%	Weinsäure	0,8%
„ „ . . . . . „	20%	„	0,7%	„ „ „ „	40%	„	0,6%
„ „ . . . . . „	25%	„	0,6%	„ „ „ „	50%	„	0,4%
„ „ . . . . . „	30%	„	0,5%	„ Weinstein . . . . . „	40%	„	0,4%
„ „ . . . . . „	35%	„	0,4%	„ „ . . . . . „	50%	„	0,2%
				„ „ . . . . . „	60%	„	0,1%

Analysenvorschrift für Weintrester: 200 *g* Trester werden im Wasserbad 24h mit salzsäurehaltigem Wasser (25 : 500) digeriert. Es geschieht dies in weithalsigen Gläsern von etwa 1 *l* Inhalt, die mit Gummistopfen und darin steckendem, etwa 50 *cm* langem Glasrohr verschlossen sind. 200 *cm*³ des Filtrats werden mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium im Überschuß 5′ lang gekocht. 100 *cm*³ des Filtrats werden auf etwa 15 *cm*³ eingedampft, mit 5 *cm*³ Eisessig unter Rühren versetzt und mit 130 *cm*³ Alkohol verrührt. Nach 2h wird das ausgeschiedene Bitartrat filtriert, mit Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und titriert. Indicator Phenolphthalein.

Die Betriebsanalysen beruhen auf ähnlichen Prinzipien.

Darstellung der Weinsäure. Die Verarbeitung von hochprozentigem Material ist selbstverständlich am einfachsten, sowohl was die erforderliche Apparatur anbetrifft wie auch die Überwindung der beim Filtrieren und bei der Verarbeitung der Abwässer auftretenden Schwierigkeiten. Das gilt insbesondere für die Verarbeitung des im Handel befindlichen weinsauren Kalks. Letzterer ist jedoch nur in Ausnahmefällen so rein, daß er ohne weiteres zur Zersetzung mit Schwefelsäure geeignet wäre. Meistens ist das Handelsprodukt mit Weinstein und Kreide verunreinigt und enthält auch sonst schädliche Substanzen, wie Tonerde, Eisen, Phosphate u. s. w. Die Großbetriebe waren indessen schon seit langem genötigt, mehr und mehr zur Verarbeitung der Weinhefe überzugehen, da einerseits der Preis des hochprozentigen Materials zu hoch ist und andererseits dieses Rohmaterial nicht in genügender Menge zur Verfügung steht.

Die Verarbeitung der Ausgangsmaterialien auf Weinsäure läßt sich in 4 Abschnitte einteilen: I. Überführung der vorhandenen Weinsäure in das Calciumsalz; II. Zersetzung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure in Gips und Weinsäurerohlauge; III. Verarbeitung der Rohlauge auf fertige Weinsäure in den handelsüblichen Sorten; IV. Aufarbeitung der anfallenden Endlaugen.

I. Darstellung des Calciumsalzes. Dieser Teil der Fabrikation ist unstreitig der wichtigste, aber auch schwierigste, weil von der richtigen, dem jeweils zur Verarbeitung gelangenden Rohmaterial angepaßten Durchführung dieses Fabrikationsabschnittes die Rentabilität der ganzen Fabrikation abhängt. Auf diesen Teil der Fabrikation beziehen sich daher in der Hauptsache die verschiedenen Herstellungsweisen für Weinsäure. Die zahlreichen Verfahren, soweit sie überhaupt Einführung in die Praxis gefunden haben, lassen sich in 2 Gruppen einteilen: Bei der 1. Gruppe wird das Rohmaterial mit oder ohne Vorbehandlung mit einer starken, anorganischen Säure ausgezogen und aus dem von den Hefezellen u. s. w. geschiedenen Extrakten ein möglichst reines weinsaures Calcium ausgefällt. Bei der 2. Gruppe wird die Gesamtweinsäure ohne Trennung von den Hefezellen unmittelbar zu Calciumtartrat umgesetzt, so daß ein hefehaltiges Zwischenprodukt entsteht.

Zur ersten Gruppe gehören: das Dekantierverfahren, das DIETRICHsche Hochdruckverfahren und das Röstverfahren.

a) Das Dekantierverfahren ist das älteste Verfahren. Es wird jedoch nur noch in wenigen Kleinbetrieben angewendet, da es auch in primitiver Apparatur durchgeführt werden kann. Die Betriebsverluste sind ziemlich hoch, und so ist das Verfahren nur dann am Platz, wenn sehr billige Rohstoffe zur Verfügung stehen. Es beruht darauf, daß das Rohmaterial auf kaltem oder heißem Wege mit Salzsäure extrahiert wird, wobei das Auswaschen durch Dekantieren besorgt wird. Man erhält einerseits große Flüssigkeitsmengen, und andererseits entstehen nach dieser Methode größere Verluste. Falls die Extraktion auf kaltem Wege geschieht, erhält man bei vorsichtigem Arbeiten ein sehr reines weinsaures Calcium. Die vereinigten sauren Lösungen werden mit Kalkmilch oder Schlämmkreide neutralisiert, wobei Vorsicht geboten ist, um die Ausfällung von Eisen, Aluminium und phosphorsaurem Calcium zu verhindern.

Die Anwendung von Filterpressen für dieses Verfahren hat sich wegen der schlechten Filtrierbarkeit des schleimigen Materials nicht bewährt. Selbst vorheriges Kochen bringt die Pektinstoffe nicht zur Koagulierung oder Zerstörung. Dazu sind höhere Temperaturen notwendig, die das DIETRICHsche Hochdruckverfahren anwendet. Eine Verbesserung der Filtration wird dadurch erzielt, daß das fein gemahlene Hefenmaterial nach dem Anrühren mit Wasser zunächst durch Neutralisation mit Kalkmilch aufgeschlossen und dann mit Schwefelsäure in Lösung gebracht wird, weil der nun gefällte Gips eine bessere Verteilung der schleimigen Hefemasse bewirkt. Nach der Neutralisation bzw. Fällung des weinsauren Calciums läßt man noch einige Zeit rühren und dann absitzen, zieht die überstehende Flüssigkeit mittels Hebers vorsichtig ab und dekantiert 5—6mal oder bringt das weinsaure Calcium auf eine Nutsche oder preßt es in Filterpressen ab, in denen ein gründliches Auswaschen möglich ist. Die gesammelten Waschwässer läßt man vor dem Fortfließen noch 24^h absetzen, wodurch noch etwas weinsaures Calcium gewonnen wird.

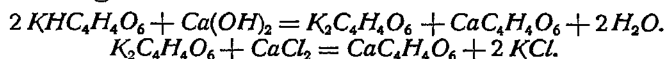
b) Das DIETRICHsche Hochdruckverfahren ist bei Verarbeitung von Teighefen und minderwertigen, trockenen Weinhefen (besonders den österreichisch-ungarischen Hefen) unumgänglich, da diese sich nach dem Dekantierverfahren oder auch dem neutralen Verfahren wegen des schlechten Absetzens und der fast unmöglichen Filtration schlecht oder nur unter großen Verlusten verarbeiten lassen.

Die Teighefe wird in Bottichen angerührt und zur Gewinnung des Weinhefenbranntweins durch eine SAVALLEsche Kolonne geschickt. Der abdestillierte, dünne Brei wird in ausgebleite oder kupferne, mit Rührwerk, Ablaßhahn, Dampfzuleitung,

Sicherheitsventil, Manometer, Abblasehahn, Füllstutzen und Mannlochdeckel versehene Kocher (Autoklaven) gepumpt und mit grob gemahlener Trockenhefe angereichert. Nach dem Füllen ($^3/_4$ voll) wird Dampf eingelassen, zuerst bei offenem Lüftungshahn, bis die Luft entfernt ist und der Dampf zu strömen anfängt. Ist der Druck von 4 *Atm.* erreicht, so lüftet man den Entlüftungshahn etwas und reguliert den einströmenden Dampf so, daß der Druck gleichmäßig bleibt. Für schlechte oder feuchte Hefen sind 4^h notwendig; bei besseren Hefen genügen 3 *Atm.* und $2-3^h$. Der Dampf wird dann auf 1—1,5 *Atm.* abgeblasen und der Inhalt des Kochers in einen Holzbottich, der ev. ausgebleit ist, ausgeblasen. Darauf drückt oder pumpt man so viel rohe Salzsäure zu, wie zur Lösung des Weinsteins notwendig ist. Man erkennt dies, wenn man eine Probe heiß filtriert und abkühlt, wobei sich innerhalb $^1/_2{}^h$ kein Weinstein abscheiden darf. Die so vorbereitete, schwarze Hefemasse läßt sich gut durch Filterpressen aus Pitchpineholz filtrieren. Als Filtertücher verwendet man Jute- oder besser Kamelhaar-Filtertücher. Die Preßkuchen müssen, um Verluste zu vermeiden, gut ausgewaschen und ausgeblasen werden. Die letzten Waschwässer nimmt man zum Anrühren des nächsten Ansatzes; die anderen sauren Laugen werden gesammelt und mit Kalkmilch neutralisiert. Die Neutralisation wird nur so weit vollzogen, daß keine phosphorsauren Salze u. s. w. gefällt werden. Lackmuspapier muß noch deutliche saure Reaktion zeigen, während ein Zusatz von aufgeschlämmter Kreide kein Aufbrausen mehr bewirken darf. Das Dekantieren und Auswaschen u. s. w. des weinsauren Calciums geschieht, wie vorher beschrieben.

c) Nach dem Röstverfahren (*D. R. P.* 1758) wird die gemahlene Hefe in einem rotierenden Zylinder durch Feuergase, die den Zylinder umspülen, auf etwa 150° erhitzt, wodurch eine gute Filtrierbarkeit erreicht wird. Dieses Verfahren hat nur in einigen Betrieben Anwendung gefunden und ist meistens wegen vieler Übelstände wieder verlassen worden.

Die zweite Gruppe der Verfahren umfaßt die sog. neutralen Verfahren. Bei diesen wird im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verfahren das hefehaltige Rohmaterial nicht mit verdünnten Mineralsäuren ausgezogen und erst dann die Umsetzung der in Lösung gegangenen Weinsäure zu Calciumtartrat vorgenommen, sondern man führt diese Umsetzung ohne vorherige Trennung von den Hefebestandteilen durch und erhält somit als Zwischenprodukt einen hefehaltigen weinsauren Kalk. Die Verfahren haben das gemeinsam, daß die Hefe mit Kalkmilch unter gleichzeitigem Zusatz von Calciumchlorid oder einem anderen löslichen Calciumsalz im Überschuß nahezu neutralisiert wird. Der dabei eintretende Reaktionsverlauf ist folgender:



$$2\,KHC_4H_4O_6 + Ca(OH)_2 = K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + 2\,H_2O.$$
$$K_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 = CaC_4H_4O_6 + 2\,KCl.$$

Je nach der Temperatur, bei der die Umsetzung zu Calciumtartrat vorgenommen wird, unterscheidet man das kalte, neutrale Verfahren von RASCH mit einer Reaktionstemperatur von 20—25° und die mit höherer Temperatur oder Überdruck arbeitenden neutralen Verfahren.

a) Das neutrale Verfahren von RASCH bewährt sich nur für gute Trockenhefen und Rohweinstein und bedingt eine sehr feine Mahlung. Vor dem Ansatz einer neuen Partie ist es notwendig, sich durch einen Betriebsversuch darüber zu vergewissern, ob etwa bei dem langandauernden Prozeß der neue Ansatz zu Gärungen neigt. In diesem Falle muß die Hefe vor dem Ansatz sterilisiert werden, um hierdurch die bakterielle Zersetzung des gebildeten Calciumtartrats im Betrieb zu verhindern. Die Ausführung des Verfahrens ist im übrigen folgende: Die grießförmig gemahlene Hefe wird zur Sterilisation in Rohre eines aufrechtstehenden Röhrenkessels, der unten mit einem Schieber versehen ist, oder in einen mit Dampfmantel versehenen rotierenden Zylinder gefüllt und $2-3^h$ durch Dampf von etwa 3 *Atm.*

auf 110—120° erhitzt, wodurch zugleich eine gründliche Nachtrocknung erfolgt. Die so vorbereitete Hefe wird nun in hölzernen Bottichen, die mit Rührwerken versehen sind, mit kaltem Wasser angerührt. Auf 120 *hl* trägt man 1500—1800 *kg* ein und setzt die erforderliche Menge Calciumchlorid hinzu. Der Titer des angewandten Materials in Prozenten, mit 0,32 multipliziert, ergibt die erforderliche Menge Calciumchlorid in *kg* für 100 *kg* des Rohmaterials. Darauf wird mit Kalkmilch vorsichtig neutralisiert. Die Temperatur soll auf etwa 20—25° gehalten werden. Nach beendigter Neutralisation, die etwa 3^h in Anspruch nimmt, überzeugt man sich, ob genügend Calciumchlorid im Überschuß vorhanden ist (oxalsaures Ammon), und läßt noch 2^h rühren und dann 4^h absetzen. Darauf wird dekantiert und das Dekantieren alle $4-6^h$ wiederholt, bis 8 Abwässer entstanden sind. Die letzten Wässer können an früherer Stelle bei den nachfolgenden Partien zum Waschen verwendet werden. Hierdurch wird die Möglichkeit zu Verlusten, die bekanntlich beim Dekantieren sehr leicht eintreten können, wesentlich vermindert.

b) Die bei höherer Temperatur arbeitenden neutralen Verfahren haben vor dem kalten Verfahren mancherlei Vorzüge. Zwar ist die Löslichkeit des weinsauren Kalks bei höherer Temperatur selbst bei überschüssigem Chlorcalcium nicht unbeträchtlich höher als in kalten Lösungen. Dafür ist jedoch der Ablauf der Umsetzungen wesentlich rascher, der erhaltene Hefekalk ist leichter filtrier- und auswaschbar und das erzielte Endprodukt, der feuchte Hefekalk, enthält weniger Feuchtigkeit und ist bei gleichem Rohmaterial höherprozentig. Im allgemeinen verfährt man so, daß die mittelfein gemahlene Weinhefe mit etwa der 3fachen Menge Ansatzwasser verrührt wird und sodann die berechneten Mengen Kalkmilch und Chlorcalcium, wie beim kalten Verfahren, eingetragen werden. Je nach dem Rohmaterial erhitzt man entweder die Masse unter ständigem Rühren bis zum Sieden und kocht $1-3^h$, oder man kocht $2-4^h$ in einem Autoklaven bei einem Überdruck von 3—4 *Atm.* Nach beendetem Kochen wird die Masse auf 30—40° abgekühlt und in Nutschen oder Filterpressen geschieden. Der Rückstand wird gut gewaschen und gelangt alsdann zur Zersetzungsstation. In üblicher Weise werden die Endlaugen vor dem Ablassen in Absetzbottichen von etwa mitgerissenem Schlamm geschieden. Dieses Verfahren hat vor dem sauren DIETRICHschen Hochdruckverfahren den Vorzug, daß hier in eisernen Gefäßen gearbeitet werden kann gegenüber den sehr empfindlichen und teuren kupfernen oder verbleiten Apparaturen bei der anderen Arbeitsweise.

Von neueren Verfahren zur Gewinnung von Weinsäure aus Abfallprodukten der Weinbereitung haben besonderes Interesse: NOWAK, Extraktion von Weinsäure aus Rohstoffen mittels eines Lösungsmittels, z. B. Amylalkol, *Ö. P.* 112 462, und BOSURGI Gewinnung der Weinsäure über das Zinksalz, *D. R. P.* 500 518.

II. Zersetzung des Calciumtartrats. Der auf die eine oder andere Weise gewonnene weinsaure Kalk muß ohne Verzug mit Schwefelsäure zersetzt werden. Ist aus irgend einem Grunde die sofortige Zersetzung nicht möglich, etwa bei einer unvorhergesehenen Betriebsunterbrechung, so muß der feuchte weinsaure Kalk unbedingt getrocknet werden, um die bakterielle Zerstörung der Weinsäure und damit Verluste zu verhindern. Zur Zersetzung wird das reine oder hefehaltige Calciumtartrat mit einer aus der nachfolgenden Filtration erhaltenen dünnen Waschlauge angerührt und sodann unter ständiger Beobachtung mit einem einen etwaigen Überschuß an Schwefelsäure anzeigenden Indicator Schwefelsäure in handelsüblicher Konzentration zugesetzt; 100 *kg* reines, trockenes Calciumtartrat erfordern etwa 52,12 *kg* Schwefelsäure. Die Zersetzung ist beendet, wenn die Betriebsuntersuchung einen leichten, sicheren Überschuß von freier Schwefelsäure ergibt. Die Trennung der Weinsäurerohlauge von Gips erfolgt zumeist in hölzernen Filterpressen. Das Filtrat mit den ersten Waschwässern kommt in die Eindampfstation, während die dünneren Waschwässer zum Ansatz einer frischen Partie von weinsaurem Calcium dienen. Die

erhaltene Weinsäurerohlauge von gelblich-brauner Färbung hat ein *Vol.-Gew.* von 1,075 bis 1,125 entsprechend einem Gehalt an Weinsäure von 15—25%. Außerdem enthält sie freie Schwefelsäure und gelösten Gips neben allerhand anorganischen und organischen Verunreinigungen, deren Menge außer vom Rohmaterial wesentlich von der im Betrieb aufgewendeten Sorgfalt abhängt. Sehr störend sind inbesondere größere Mengen Eisen, Aluminium, Magnesium und Kalium sowie Phosphor- und Salzsäure. Für den glatten Ablauf aller Phasen der Fabrikation ist es wesentlich, diese störenden Beimengungen auf ein Mindestmaß herabzusetzen.

III. Verarbeitung der Rohlauge auf fertige Weinsäure. Die Rohlaugen gelangen alsdann in die Verdampfstation. Das Eindampfen wird allgemein in 2 Abschnitten vorgenommen: das Vordampfen zur Ausscheidung der Hauptmasse des Gipses und das Fertigdampfen zur Krystallisation. Nach dem Vordampfen auf eine Dichte von 1,22—1,27, entsprechend einem Gehalt an Weinsäure von 45—55%, läßt man den ausgeschiedenen Gips absitzen. Das Vordampfen wurde früher meist in offenen Bleipfannen mit Heizschlangen bewirkt, neuerdings dagegen ebenso wie das Fertigdampfen ausschließlich in Vakuumverdampfapparaten aus Hartblei. Hierdurch wird eine schnellere Verdampfung bei niederer Temperatur erzielt, wodurch die bei längerer Einwirkung der vorhandenen freien Schwefelsäure auf Weinsäure bewirkte Umlagerung zu isomeren Säuren auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. Nach der Abscheidung vom Gips wird die vorgedampfte Rohlauge bis zu einer Dichte von etwa 1,40 fertiggedampft und entweder in ausgebleite, mit eingehängten Bleizungen versehene Holzkästen zur freiwilligen Krystallisation oder in mit Wasserkühlung ausgerüstete Rührwerke zur gestörten Krystallisation abgelassen. Die ausgeschiedenen groben oder feinen Weinsäurekrystalle werden in Zentrifugen von der Mutterlauge getrennt und die letztere in gleicher Weise noch 2mal zur weiteren Krystallisation eingedampft, u. zw. das zweite Mal auf ein *Vol.-Gew.* von 1,50, das dritte Mal auf 1,60. Die erhaltenen Rohkrystalle I, II und III werden, jede Sorte für sich, mit reinem Wasser zu etwa 55—60%igen Lösungen angesetzt. Diese Lösungen werden durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelbarium und Entfärbungskohle gereinigt, filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Die jeweils anfallenden Mutterlaugen werden mit den Rohkrystallen der nächst geringeren Sorte zusammen behandelt. Es muß peinlichst darauf geachtet werden, daß die verschiedenen Sorten Rohkrystalle und Mutterlaugen nicht durcheinanderkommen. Die erhaltenen groben oder feinen Krystalle werden getrocknet, gesiebt und gegebenenfalls gemahlen und kommen so in den Handel unter der Bezeichnung technisch rein. Zur Erzielung einer den höchsten Ansprüchen genügenden chemisch reinen Ware, der sog. Pharmakopöeware, ist es notwendig, die technisch reine Ware nochmals umzulösen, wobei man zweckmäßig nur in einer mit besonders widerstandsfähiger Emaille ausgekleideten Apparatur arbeitet.

IV. Aufarbeitung der Endlaugen. In den Endlaugen haben sich alle Verunreinigungen sowie die freie Schwefelsäure angereichert. Bei hoher Dichte ist der Weinsäuregehalt verhältnismäßig so gering geworden, daß bei weiterem Eindampfen, wenn überhaupt, nur eine geringe und sehr unreine Krystallisation erhalten wird. Daher werden diese Endlaugen auf weinsauren Kalk verarbeitet. Es gibt hierfür verschiedene Verfahren. Zunächst werden die Laugen verdünnt und die vorhandene freie Schwefelsäure mit Kalkmilch abgestumpft. Im Filtrat kann durch Zusatz weiterer Kalkmilch und zuletzt von Kreide die Weinsäure als Kalksalz ausgefällt werden. Dieses alte Verfahren liefert indessen nur bei Verarbeitung eines sehr reinen Rohmaterials einen brauchbaren weinsauren Kalk. Zumeist ist das erhaltene Produkt so stark mit Eisen, Tonerde und Phosphorsäure verunreinigt, daß ein nochmaliges Lösen in Salzsäure und eine zweite Fällung notwendig ist. Nach einem weiteren Verfahren neutralisiert man die vom Gips abfiltrierte Lauge vor der Ausfällung des Kalksalzes mit Soda, filtriert von dem reichlichen Niederschlag ab, säuert an

und nimmt erst dann die Fällung auf Calciumtartrat vor. Der erhaltene weinsaure Kalk wird in üblicher Weise weiterverarbeitet.

Ein ernstes Problem bildet die Beseitigung der bei der Weinsäurefabrikation anfallenden Abfallstoffe: der Abwässer und Hefe-Gips-Rückstände. Die Abwässer enthalten neben 3–5% anorganischen Salzen, in der Hauptsache Kaliumsalzen, allerlei gelöste organische Stoffe und gehen daher leicht in Gärung über. Bei ungenügender Verdünnung verunreinigen sie kleinere Flußläufe in unzulässiger Weise. Die Beseitigung der in großer Menge anfallenden Gipsrückstände verursacht in gleicher Weise große Kosten. Man hat daher vielfach eine Verwertung dieser Abfallstoffe versucht. Die Abwässer können eingedampft und der Rückstand nach dem Calcinieren im Flammofen auf Chlorkalium verarbeitet oder mit dem Hefe-Gips zusammen getrocknet werden. Der Hefe-Gips, der 2–2,5% N neben geringen Mengen Phosphorsäure enthält, kann für sich oder, mit den eingedickten Abwässern getränkt, getrocknet und gemahlen, zu Düngezwecken verwertet werden. Eine große Aufnahmefähigkeit des Marktes für diese Stoffe besteht indessen nicht.

Verwendung. Die Weinsäure wird in großen Mengen von der Genußmittelindustrie aufgenommen zur Herstellung von Limonaden, Fruchtsäften, Fruchtbonbons u. s. w. (Bd. I, 232). Weitere bedeutende Mengen werden in einigen südlichen Ländern dem Traubenmost zur Erzielung einer reinen Weingärung zugesetzt. (In Deutschland ist eine derartige Verwendung gesetzlich unzulässig.) Weinsäure dient ferner zur Herstellung von Brausepulver und Brausesalzen (Bd. V, 457, 460), als Beize und Reservage in der Druckerei (Bd. III, 818), für photographisches Papier (Bd. VIII, 487), für Äthylweinsäure (Bd. I, 760), Dioxyweinsäure (Bd. III, 696), in der Bäckerei (Bd. V, 722), für Backpulver (Bd. II, 52), in der Konservenindustrie (Bd. VI, 739, 760), für Weinsäureester u. s. w. Beträchtliche Mengen werden auf weinsaure Salze (s. u.) verarbeitet.

Weinsaure Salze, Tartrate. Die Weinsäure ist eine starke, 2wertige Säure und bildet daher saure und neutrale Salze, z. B.



$HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2K$ und $NaO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2K$.

Außerdem sind aber auch überbasische Tartrate bekannt, in denen außer dem Wasserstoff der Carboxylgruppen auch der Wasserstoff der Hydroxyle durch Metall ersetzt ist.

Während die neutralen Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind, lösen sich die sauren Alkalisalze darin schwer. Die neutralen Salze der übrigen Metalle lösen sich in Wasser wenig oder gar nicht oder erst auf Zusatz von Weinsäure, Salzsäure oder Salpetersäure. Mit Ausnahme der Silber- und Quecksilbertartrate lösen sich alle weinsauren Salze leicht in alkalischen Laugen und, mit Ausnahme des Quecksilbersalzes, auch in Ammoniak.

Aluminiumtartrat, $Al(C_4H_5O_6)_3 + 3H_2O$. Es bildet im Wasser leicht lösliche Prismen. Man erhält es durch Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in *konz.* Weinsäurelösung. Über essigsaures Aluminiumtartrat s. Bd. I, 244.

Neutrales Ammoniumtartrat, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, bildet leicht lösliche, durchsichtige monokline Krystalle, die, an der Luft aufbewahrt, Ammoniak verlieren. Es entsteht durch Neutralisation von Weinsäure mit Ammoniak und Eindampfen der Lösung unter Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks.

Saures Ammoniumtartrat, $NH_4 \cdot C_4H_5O_6$, krystallisiert in rhombischen Krystallen, welche sich aus der Lösung des neutralen Salzes nach Zusatz der gleichen Menge Weinsäurelösung wegen ihrer Schwerlöslichkeit ausscheiden. Beide Ammoniumtartrate finden Verwendung für Backpulver und in der Färberei.

Ammonium-Kalium-Tartrat, $KNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 1/2\,H_2O$, bildet durchsichtige, monokline Säulen. Die Krystalle verlieren, an der Luft aufbewahrt, Ammoniak und werden dadurch schwer löslich. Beim Erhitzen auf 120° verflüchtigt sich Ammoniak vollständig, so daß Weinstein übrig bleibt. Das Salz wird durch Lösen von reinem Weinstein in Ammoniak unter Erwärmung und Eindampfen der Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut erhalten, wobei öfters Ammoniak ersetzt werden muß.

Antimontartrat, $Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4H_2O$, nadelförmige Krystalle. Es wird durch Lösen von Antimonoxyd in *konz.* Weinsäurelösung erhalten und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol aus.

Antimonyl-Kalium-Tartrat (Brechweinstein, Tartarus stibiatus), $K(SbO)C_4H_4O_6 + 1/2\,H_2O$, bildet farblose, leicht verwitternde, rhombische Oktaeder vom *spez. Gew.* 2,607, löslich bei 15° in 25 Tl. Wasser, bei 100° in 3 Tl. Die Lösung schmeckt erst süßlich, dann widerlich metallisch. In Alkohol ist Brechweinstein unlöslich. Bei 100° verliert er das ganze Krystallwasser. Mit überschüssiger Weinsäure bildet er ein saures Salz, mit Weinstein ein Doppelsalz.

Zur Darstellung werden 4 Tl. reines Antimonoxyd mit 5 Tl. reinem (das ist wichtig) Weinstein und 40 Tl. Wasser bis zur Lösung gekocht. Antimonoxyd soll immer in geringem Überschuß vorhanden sein und die Flüssigkeit keine höhere Konzentration als 12° *Bé* erreichen. Schließlich dampft man auf 16° *Bé.* ein. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisiert der Brechweinstein aus. Über eine Modifikation dieses Verfahrens, wobei behufs rascherer Lösung des Antimonoxydes etwas rohe Salzsäure und zur Vermeidung der Schimmelbildung während der Krystallisation etwas Flußsäure zugegeben wird, s. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutisch und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931.

Die Verfahren, aus Rohweinstein und Antimon unter Einleiten von Luft oder Kochen mit Antimonoxyd Brechweinstein herzustellen, haben wegen der großen Antimonverluste keinen Erfolg gehabt und unreine Krystalle geliefert, deren Umkrystallisation und Entfärbung große Kosten und Verluste verursachte.

Brechweinstein findet in der Zeugdruckerei (Bd. III, 773) und Färberei Verwendung als Beize (Bd. V, 11), zur Herstellung von Farblacken (Bd. V, 84) und in der Medizin (Bd. I 544, 549).

Calciumtartrat, $CaC_4H_4O_6+4\,H_2O$, rhombische Krystalle, findet sich in vielen Pflanzen fertig gebildet vor und bildet das Zwischenprodukt in der Weinsäurefabrikation. Es löst sich in 350 Tl. kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Frisch gefällt, löst es sich in heißer Weinsäurelösung zum sauren Salz, das sich schon in 40 Tl. Wasser löst. Nach dem *A. P.* 1 641 013 soll Calciumtartrat für Backpulver verwendet werden.

Eisenweinstein, eine schwärzlichgrüne Masse, wird durch Digerieren von 1 Tl. Eisenfeile und 5 Tl. rohen, gepulverten Weinsteins in Wasser in der Wärme dargestellt. Die erhaltene Masse wird getrocknet und pulverisiert. Dient besonders zur Herstellung der sog. Stahl- und Eisenbäder (Bd. II, 54).

Zur Darstellung des reinen Eisenweinsteins wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd nach dem sorgfältigen Auswaschen und Abtropfen mit entsprechender Menge gereinigten Weinsteins gemischt und unter Abschluß des Lichtes bei 40–50° bis zur fast vollständigen Lösung digeriert. Die filtrierte Lösung wird bei 50° eingetrocknet. Durch die Einwirkung des Lichtes wird das Ferri-Kalium-Tartrat auf Kosten der Weinsäure zu Ferro-Kalium-Tartrat reduziert.

Neutrales Kaliumtartrat, $K_2C_4H_4O_6+{}^1/_2H_2O$, bildet farblose, luftbeständige, monokline Krystalle, löslich in $^1/_2$ Tl. Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit, unlöslich in Alkohol.

Man erhält das Salz durch Neutralisation von reinem Weinstein oder von Weinsäure mit reinem Kaliumcarbonat oder -bicarbonat, indem man 100 Tl. Weinstein mit 100 Tl. Wasser anrührt, erwärmt und mit etwa 37 Tl. Kaliumcarbonat oder etwa 54 Tl. Kaliumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion sättigt, dann die Lösung filtriert und bis zur Salzhaut eindampft. Ein ev. Gehalt des Weinsteins an weinsaurem Calcium setzt sich zu Calciumcarbonat und Kaliumtartrat um. Das Salz findet nur zu arzneilichen Zwecken Anwendung.

Saures Kaliumtartrat, Kaliumbitartrat, Weinstein, Cremor tartari, $KC_4H_5O_6$. Das Salz findet sich in der Natur weit verbreitet vor, besonders im Saft der Beerenfrüchte. Es bildet ein feines, weißes Pulver.

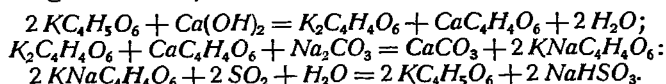
Der im Handel befindliche Weinstein wird ausschließlich aus den bei der Weinbereitung anfallenden Abfallprodukten mit hohem Weinsteingehalt gewonnen, in erster Linie den Rohweinsteinen, Hefeweinsteinen und hochprozentigen Hefen mit hohem Titer. Das älteste, auch heute noch in vielen kleineren „Raffinerien" ausgeübte Verfahren zur Gewinnung eines gereinigten Weinsteins, der als Tartarus depuratus, crystalli tartari oder Weinsteinrahm, Cremor tartari in den Handel gebracht wird, beruht auf der großen Verschiedenheit der Löslichkeit des Weinsteins in kaltem und heißem Wasser. 100 cm^3 einer gesättigten wässerigen Weinsteinlösung enthalten bei 0° 0,370 *g*, bei 25° 0,843 *g*, bei 50° 1,931 *g* und bei 100° 5,850 *g* Weinstein. Das fein gemahlene Rohmaterial wird in einen mit siedendem Wasser beschickten Rührbottich langsam eingetragen, noch längere Zeit gekocht und sodann durch Absetzen geklärt, was vielfach durch Zusatz von Ton gefördert wird. Die durch Abkühlen erhaltenen halbraffinierten Krystalle werden durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von anhängendem Calciumtartrat befreit und nochmals in Wasser gelöst. Die nach Behandlung mit Entfärbungskohle, Blutlaugensalz und

geeigneten Klärungsmitteln filtrierte Lösung liefert alsdann ein marktfähiges Krystallisationsprodukt.

Um den ständig steigenden Anforderungen an Reinheit, Feinheit und Farbe bei gleichzeitiger Abnahme der Güte des zur Verfügung stehenden Rohmaterials nachzukommen, sind im Laufe der Zeit zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die indessen nur zum geringen Teil technische Anwendung gefunden haben. Einige wichtigere Verfahren sind folgende:

100 *kg* Rohweinstein werden gemahlen und mit Wasser und *konz.* Salzsäure unter Kochen zur Lösung gebracht. Nach dem Ausfällen des Eisens mittels Ferrocyankaliums, des Arsens und Bleis mittels Schwefelbariums und entsprechender Menge Schwefelsäure und Entfärben mit gereinigtem Spodium wird die Lösung durch dichte Tücher in hölzernen Filterpressen filtriert und mit Sodalösung unter Zusatz eines dem Gehalt an weinsaurem Calcium entsprechenden Quantums Chlorkalium zur Hälfte neutralisiert. Man verfährt dabei so, daß man die eine Hälfte der Lösung neutralisiert und diese unter Rühren der sauren Hälfte beimengt. Man erhält auf diese Weise einen Cremor, der etwa 95–98% Weinstein enthält, aber weder durch Zartheit noch Feinheit den heutigen Ansprüchen genügt.

Ein besseres Resultat liefert das neutrale Verfahren zur Lösung des Rohweinsteins, weil es sich darum handelt, das mitfallende weinsaure Calcium zu entfernen. Zum Beispiel werden 1000 *kg* Rohweinstein, fein gemahlen, mit 3000 *l* Wasser in einem Pitchpinebottich angerührt und unter Einleiten von Dampf bis zur alkalischen Reaktion mit Kalkmilch von etwa 25–30° *Bé* versetzt. Darauf setzt man so viel Kaliumsalze hinzu, als der Analyse nach Calciumsalze in Form von weinsaurem Calcium im Rohweinstein vorhanden waren. Der Gehalt wird durch die Differenz zwischen GOLDENBERG-Analyse und Bitartratanalyse festgestellt. Am besten eignet sich hierzu Pottasche. Außerdem wird so viel *konz.* Sodalösung hinzugefügt, daß alles weinsaure Calcium in Calciumcarbonat umgesetzt wird (Prüfung mit oxalsaurem Ammon). Es geschieht dies, um den Brei leicht filtrierbar zu machen. Neutralisiert man direkt mit Soda, um den Weinstein in Lösung zu bringen, so erhält man einen schleimigen Brei, der schwer filtrierbar ist. Es entsteht nun eine Lösung von Kalium-Natrium-Tartrat (SEIGNETTE-Salzlösung), die vollständig von Eisen befreit werden muß, bevor der dünne Brei filtriert wird. Zu diesem Zwecke wird Schwefelnatrium hinzugefügt; wobei ein Überschuß zu vermeiden ist. Die Filtration erfolgt in eisernen oder auch hölzernen Filterpressen mit doppelten, dicken Filtertüchern aus Baumwollköper. Die ablaufende Lösung muß blank und fast farblos sein. Die in einem oder mehreren hintereinander geschalteten, geschlossenen Bottichen, die miteinander durch Bleirohre verbunden sind, gesammelte SEIGNETTE-Salzlösung wird nun durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure kalt gefällt, u. zw. wird so viel Schwefeldioxyd eingeleitet, daß eine Natriumbisulfitlösung entsteht. Zur Fällung werden nur die Stammlaugen benutzt; die Waschwässer nimmt man zum nächsten Ansatz:



$$2\,KC_4H_5O_6 + Ca(OH)_2 = K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + 2\,H_2O;$$
$$K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,KNaC_4H_4O_6:$$
$$2\,KNaC_4H_4O_6 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,KC_4H_5O_6 + 2\,NaHSO_3.$$

Der Gehalt des so bereiteten Produkts an Weinstein ist 98–99%. Der auf diese Weise gefällte Weinstein wird in Zentrifugen geschleudert oder auf Nutschen abgesogen, ausgewaschen und in Vakuumtrockenschränken getrocknet und gesichtet. Um ihn auf 100% einzustellen, mischt man entsprechende Mengen wasserfreien Natronweinsteins hinzu (ein sorgsam gehütetes Fabrikationsgeheimnis!).

Bei weitem der meiste Weinstein dient zur Backpulverherstellung (Bd. **II**, 52), weiter in der Färberei (Bd. **V**, 35), zur Metallfärbung (Bd. **VII**, 500, 501), zur Herstellung von Kupferfarben (Bd. **VII**, 229).

Kalium-Natrium-Tartrat, SEIGNETTE-Salz, Sel de Rochelle, $KNaC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$, wurde 1672 von dem Apotheker P. SEIGNETTE in Rochelle entdeckt und

als Arzneimittel eingeführt. Große, farblose, durchsichtige, rhombische Säulen, die zwischen 70 und 80° schmelzen. *Spez. Gew.* 1,767. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1,5 Tl. Wasser, bei 100° in 1/3 Tl. Die Lösung ist neutral, rechtsdrehend, schmeckt nicht unangenehm salzig und wirkt abführend (s. SEIDLITZ-Pulver, Bd. IX, 363). Auf Zusatz von Säuren scheidet sich Weinstein ab. In Alkohol unlöslich. An der Luft verwittern die Krystalle. Bei 100° verliert das Salz 3 *Mol.* Krystallwasser, das vierte erst bei 130°.

Zur Darstellung werden 100 Tl. reinen Weinsteins mit 200 Tl. destillierten Wassers erwärmt und mit Soda (etwa 76 Tl.) neutralisiert. Die filtrierte und bis zur Salzhaut eingedampfte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz ab.

Anwendung als Arzneimittel und Zusatz zur FEHLINGschen Lösung.

Kupfertartrat, $CuC_4H_4O_6 + 3\,H_2O$, entsteht als bläulichgrüner Krystallniederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumtartrat. In Wasser ist das Salz sehr wenig löslich, dagegen leicht in Kali- und Natronlauge und Salmiakgeist (überbasisches Alkali-Kupfer-Tartrat). Die ammoniakalische Lösung löst Cellulose auf. Anwendung zur FEHLINGschen Lösung.

Magnesiumtartrat, $MgC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$, bildet ein schwer (1 : 122) lösliches Salz. Weitere Magnesiumsalze sind: Magnesium-Kalium-Tartrat, Magnesium borotartaricum und Magnesium-Kalium borotartaricum. Diese finden pharmazeutische Verwendung.

Neutrales Natriumtartrat, $Na_2C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$, rhombische Krystalle.

Quecksilberoxydultartrat und Quecksilberoxydtartrat bilden weiße, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Pulver. Darstellung durch Fällung der Lösungen der betreffenden Nitrate mit neutralem Alkalitartrat.

Wismuttartrat, $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 4\,H_2O$, weiße, durch Wasser zersetzbare Krusten, scheidet sich aus Wismutnitratlösung auf Zusatz von *konz.* Weinsäurelösung aus.

Wismut-Kalium-Tartrat, $KBiC_4H_2O_6$, weißes, krystallinisches Pulver, wird durch Lösen von frisch gefälltem Wismuthydroxyd und Weinstein in kochendem Wasser erhalten.

Das Natriumsalz der Tribismutylweinsäure, $C_4H_2O_6(BiO)_3Na$, wird nach dem *D. R. P.* 485 197 der *I. G.* hergestellt, indem man Lösungen von Wismuttartrat in der gerade ausreichenden Menge *NaOH* bei gelinder Temperatur bis zur Abscheidung der krystallisierten Verbindung sich selbst überläßt. Dieses Salz und ähnliche Wismutalkalitartrate spielen neuerdings eine große Rolle bei der Behandlung der Syphilis.

Zinktartrat, $ZnC_4H_4O_6 + H_2O$, weißes, schwer lösliches Pulver, scheidet sich beim Vermischen von Zinkacetatlösung mit Weinsäurelösung oder der Lösungen von Zinksulfat und Kaliumtartrat ab.

Wirtschaftliches[1]. Neben den Weinbauländern Frankreich, Italien und Spanien kommen als hauptsächlichste Erzeuger von Weinsäure Deutschland, Großbritannien und die Vereinigten Staaten von Amerika in Betracht. Die letztgenannten Länder sind bei der Beschaffung ihres Rohstoffes in hohem Maße auf den Bezug aus den ersten Ländern angewiesen. Von einer kontrollierbaren Weltproduktion in Höhe von rund 175 Million. *hl* Wein kommen allein auf Frankreich 55 Million. *hl*, auf Italien 43 Million. *hl*, auf Spanien 23 Million. *hl* und auf Algerien 9 Million. *hl*.

Die Weltproduktion von Weinsäure wurde 1929 auf 20 000 *t* geschätzt; daran waren beteiligt Deutschland mit rund 4500 *t*, Italien mit 5600 *t*, Frankreich mit 2000 *t*, Großbritannien mit 2500 *t*, Amerika mit 2700 *t*, Österreich, Spanien und Australien mit je 500 *t*.

Die spanische Weinsäureproduktion ist in den letzten Jahren auf ungefähr 2000 *t* jährlich gesteigert worden. Die italienische und amerikanische Weinsäureproduktion zeigen folgende Entwicklung.

Produktion von Weinsäure und Cremor tartari.

	Italien		Vereinigte Staaten von Amerika			
	Weinsäure	Cremor tartari	Weinsäure		Cremor tartari	
	dz	*dz*	Million. lbs.	Million. $	Million. lbs.	Million. $
1925	53 370	14 400	5,5	1,5	7,1	1,5
1926	50 300	21 300	.	.	.	.
1927	52 900	18 600	5,8	1,8	7,6	1,7
1928	52 580	18 000	.	.	.	.
1929	56 430	16 980	5,9	2,1	7,4	1,9
1930	48 000	14 000	.	.	.	.

Von den Haupterzeugungsländern wird ein erheblicher Teil der Produktion ausgeführt.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

Außenhandel mit Weinsäureprodukten.

Deutschland.

	Weinhefe Einfuhr		Weinsäure Ausfuhr		Weinstein, Natronweinstein			
					Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 RM.	dz	1000 RM.	dz	1000 RM.	dz	1000 RM.
1927	126 782	3 539	33 072	7 394	22 350	2 381	3 140	519
1928	134 842	4 047	33 275	8 800	34 942	3 674	2 818	541
1929	144 337	6 148	37 217	10 512	41 441	4 008	2 509	497
1930	116 424	3 997	31 764	7 985	16 772	1 484	3 892	713
1931	106 923	3 185	37 859	7 461	32 808	2 383	4 339	695

Italien.

	Ausfuhr							
	Weinsäure		Rohweinstein		Weinhefe		Cremor tartari	
	dz	1000 Lire	dz	1000 Lire	dz	1000 Lire	dz	1000 Lire
1927	31 316	34 667	60 048	22 864	25 075	3 593	12 632	10 083
1928	34 629	39 910	71 683	27 892	10 131	1 235	12 542	9 662
1929	41 097	45 853	79 205	31 761	8 965	1 323	15 527	13 301
1930	36 125	38 424	70 460	27 501	2 504	259	9 142	8 264
1931	23 705	23 018	36 964	26 559	10 148	1 187	10 531	8 916

Frankreich.

	Weinsäure				Tartrate einschließlich Weinhefe			
	Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr	
	dz	1000 Fr.	dz	1000 Fr.	dz	1000 Fr.	dz	1000 Fr.
1927	9 733	11 946	7 055	8 747	102 079	57 387	84 273	18 146
1928	13 180	17 398	6 148	8 790	114 299	66 802	100 471	22 526
1929	10 746	16 148	8 752	13 091	132 266	85 385	128 920	29 398
1930	9 730	12 358	8 684	11 209	114 189	66 281	108 117	20 380
1931	9 667	10 029	9 537	9 256	89 259	37 107	74 764	12 184

Großbritannien.

	Weinsäure einschl. Tartrate a. n. g.				Cremor tartari			
	Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr	
	Cwts.	1000 £	Cwts.	1000 £	Cwts	1000 £	Cwts.	1000 £
1927	21 710	138	31 210	154	50 012	226	46 380	187
1928	24 878	167	36 522	203	39 663	193	39 608	174
1929	19 748	143	36 584	247	32 440	161	39 014	177
1930	14 334	92	37 333	219	22 909	114	31 501	142
1931	10 294	53	50 527	235	.	.	27 133	107

Der am 19. Dezember 1931 von Großbritannien eingeführte Zoll von 50% des Wertes auf Weinsäure und Cremor tartari hat die weitere Einfuhr dieser Erzeugnisse unmöglich gemacht.

In den Jahren 1926 und 1930 hat Großbritannien jährlich etwa 12 000 *t* Rohweinstein hauptsächlich aus Frankreich, Italien und Spanien eingeführt. Nach dem Produktionszensus betrug die zum Verkauf hergestellte Menge Cremor tartari 47 100 Cwts. (1930) und 49 700 Cwts. (1924).

Spanien.

	Ausfuhr							
	Weinsäure		Weinstein		Rohweinstein und Weinhefe		Calciumtartrat	
	dz	1000 Goldpes.	dz	1000 Goldpes.	dz	1000 Goldpes.	dz	1000 Goldpes.
1927	8	2	11 920	834	97 675	6 837	2 260	158
1928	32	6	14 232	996	119 596	8 372	11 206	784
1929	2 650	835	11 272	1 037	107 577	5 379	7 018	421
1930	9 048	2 850	24 863	2 278	88 477	4 424	9 924	598
1931	11 835	2 578	18 992	1 091	50 312	1 646	1 295	94

Seit 1930 geht die spanische Ausfuhr von Weinsäurerohstoffen stärker zurück, weil Spanien sie zur verstärkten Erzeugung von Weinsäure selbst verwendet und diese ausführt.

Vereinigte Staaten von Amerika.

	Einfuhr					
	Weinsäure		Cremor tartari		Rohweinstein u. Weinhefe	
	Million. lbs.	1000 $	Million. lbs.	1000 $	Million. lbs.	1000 $
1927	2,9	644	0,3	57	24,9	2 289
1928	1,9	612	0,2	32	12,9	1 331
1929	2,2	689	0,2	29	18,0	2 113
1930	2,9	779	0,06	11	18,1	1 836
1931	2,2	477	0,09	16	19,3	1 605

Literatur: H. Rasch, Die Fabrikation der Weinsäure. Berlin 1897. — U. Roux, La grande industrie des acides organiques, bitartrate de potasse, acide tartarique. Paris 1912. — G. Ciapetti, L'industria tartarica. Mailand 1927. — H. Voss, Die Fabrikation des Kaliumbitartrats und der Weinsäure. *Chem.-Ztg.* 45, 309, 335, 360 [1921]. *W. Klapproth.*

Weinstein s. Bd. X, 480. **Weinsteinpräparat** ist die in der Färberei (Bd. V, 9) übliche Bezeichnung für Natriumbisulfat (Bd. VIII, 4).

Weißblech s. Metallische Überzüge, Bd. VII, 516.

Weißmessing bezeichnet Zink-Kupfer-Legierungen mit mehr als 50% Zink, die also dem Messing (Bd. VII, 488) zuzurechnen sind, aber wegen ihrer Härte und Sprödigkeit — sie sind nur durch Gießen zu formen — nur geringe Verwendung finden. *E. H. Schulz.*

Wichse s. Schuhwichse, Bd. IX, 176.

Wiedergewinnung verdunsteter Lösungsmittel. In vielen Industrien werden in steigendem Ausmaße leicht flüchtige Lösungsmittel verwendet, die während des Fabrikationsganges verdampfen und dadurch die Selbstkosten für das Endprodukt stark belasten, in Einzelfällen sogar die Wirtschaftlichkeit eines Betriebes in Frage stellen, falls nicht für ihre Rückgewinnung gesorgt wird.

So verdunsten bei der Nitro- und Acetatseidefabrikation (Bd. VII, 50, 63) pro 1 *kg* gesponnener Seide 4—6 *kg* Äther-Alkohol bzw. Aceton. Ebenfalls sehr beträchtlich ist der Lösungsmittelbedarf in der Filmindustrie (Bd. V, 348). Hierbei wird eine Lösung von Nitro- bzw. Acetylcellulose auf ein endloses Band gegossen, so daß ein dünner Film entsteht, aus dem beim Trocknen die verwendeten Lösungsmittel verdampfen. In der Pulverindustrie hat die Entwicklung der rauchlosen (Cellulosenitrat-) Pulver den Verbrauch an Lösungsmitteln stark gefördert. Die Cellulosenitrate werden mit Äther-Alkohol verknetet, gewalzt und in Streifen und Plättchen geschnitten oder in Strangpressen geformt und schließlich getrocknet (Bd. IV, 744). Auch in der nahe verwandten Celluloidindustrie (Bd. III, 36) und allgemein in der Industrie der plastischen Stoffe erfolgt die Verdunstung in ähnlicher Weise bei den Knetern, Walzwerken, Kalandern und in den Trockenkammern. In der sich immer stärker entwickelnden Kunstlederindustrie (Bd. VII, 276) werden Stoffbahnen auf sog. Streichmaschinen (vgl. Abb. 139—140) mit viscosen Lösungen von Cellulosenitraten, welchen Weichmachungsmittel und Farben zugesetzt sind, imprägniert. Hierbei verdunsten große Mengen Alkohol, Aceton, Benzol, Essigäther und höhere Ester der Essigsäure. Wasserfeste Tapeten und Buntpapiere werden in ähnlicher Weise mit in Alkohol gelösten Bakelitlacken gestrichen. In der Kautschukindustrie verdunsten Benzin und Benzol, in geringer Menge auch Schwefelkohlenstoff und gechlorte Kohlenwasserstoffe auf Streichmaschinen (Bd. VI, 506) bei der Fabrikation gummierter Tuche, in Tauchhäusern bei der Herstellung nahtloser Gummiwaren (Tauchwaren, wie Handschuhe, Sauger u. s. w.; Bd. VI, 509) und an den It-Plattenkalandern, in denen aus Gummi und Asbest die als Dichtungsmaterial geschätzten It-Platten (Bd. VI, 513) fabriziert werden. Hierher gehört auch die Fabrikation von Gummipflastern (z. B. Leukoplast), die ebenfalls auf Streichmaschinen vor sich geht.

Große Mengen wertvoller Lösungsmittel (Aceton, Alkohol und höhere Ester der Essigsäure) verbraucht die Industrie der Celluloselacke (Bd. VII, 257) im Tauchverfahren und besonders bei der Spritzlackierung. Die Lederindustrie (Bd. V, 647) hat die Spritzlackierung in besonders großem Umfange eingeführt. Auch für die Entfettung des Rohleders mit Benzin, Trichloräthylen, Tetrachloräthan werden beträchtliche Lösemittelmengen verbraucht. Daneben hat sich die Klebetechnik mit Celluloseesterlösungen stark durchgesetzt und das Nähen immer mehr zurückgedrängt.

Nicht unbeträchtliche Mengen Benzin und Trichloräthylen werden in der Ölindustrie (Bd. V, 206) zur Extraktion von Sojabohnen, Palmkernen u. s. w. verwendet. Verluste entstehen hierbei besonders beim Einfüllen und Entleeren der Apparate, ferner durch die Atmungs- und Druckausgleichleitungen der Extraktoren und durch die im Extraktionsgut zurückbleibende Lösungsmittelmenge. Chemische Waschanstalten (Bd. VII, 688) verwenden große Mengen Benzin und Trichloräthylen, wobei diese Stoffe vielfache Gelegenheit zur Verdunstung finden. In den graphischen Gewerben wird neuerdings die Lösungsmittelfrage durch die starke Entwicklung des große Mengen Toluol verbrauchenden Kupfertiefdruckverfahrens (Bd. VI, 71) akut. Schließlich sind noch die nicht geringen Verluste in Brennereien (Bd. I, 689) und Hefefabriken (Bd. VIII, 521) durch den mit den Gärungsgasen weggeführten Alkohol zu erwähnen (s. besonders Butylalkohol, Bd. II, 713), ferner die Tankatmungsverluste, die durch Temperaturwechsel teilweise gefüllter und durch Füllen leerer Tanks entstehen und bei leicht siedenden Stoffen sehr beträchtlich sein können.

In direktem Zusammenhang mit dem Gesagten steht auch Abscheidung des Benzols bei der Herstellung von Leuchtgas (Bd. VII, 333) und bei der Kokerei (Bd. VI, 702), ferner die Gasolingewinnung aus Erdgas (Bd. IV, 87), die deshalb von größerer wirtschaftlicher Bedeutung sind, weil der Wert flüssiger Brennstoffe allgemein wesentlich höher ist als der gasförmiger.

Hygienisches. Die Wiedergewinnung technischer Lösungsmittel ist zwar in erster Linie eine Frage der Wirtschaftlichkeit. Jedoch spielen auch sicherheitstechnische und gewerbehygienische Erwägungen eine Rolle; sicherheitstechnische deshalb, weil die Lösungsmittel fast immer feuergefährlich und explosibel sind und ihre Verdunstung im freien Raum die günstigen Voraussetzungen für Brände schafft; tritt dann wirklich eine Entzündung ein, so entstehen meist schlagartige Stichflammen und Verpuffungen, die auch große Werkstätten augenblicklich in ein Flammenmeer verwandeln können.

Daß fast alle Lösungsmittel giftig wirken, ist viel zu wenig bekannt. Der schädliche Einfluß ist zum Teil auf die fettlösenden Eigenschaften dieser Stoffe zurückzuführen, wodurch die Haut hart und spröde gemacht wird (Abhilfe: häufigeres Einfetten). Fettlösliche Lösungsmittel werden aber auch in der Nervensubstanz resorbiert und wirken unter mannigfachen Begleiterscheinungen stark auf die Lipoide des Zentralnervensystems ein. Gewöhnlich treten Angstzustände und starke Erregbarkeit, oft aber auch Schläfrigkeit und Schlaffheit auf, so daß die Betroffenen nicht mehr die Kraft haben, sich aus der Gefahrzone zu entfernen[1]. Schlimmer als die allgemeinen sind die spezifischen Giftwirkungen[2].

Unter den technisch verwendeten Lösungsmitteln kann man mit Bezug auf die Giftigkeit 4 Gruppen unterscheiden:

1. Relativ am harmlosesten sind Äthylalkohol und Äther, Essigäther, Glykoläther, Butylacetat, ferner alle gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Petroläther, Gasolin, Benzin, White-Spirit, Ligroin u. s. w.

2. Bereits stärker wirkend sind Amylalkohol und Amylacetat, ferner die Formiate und die Phthalsäure-methyl- und -äthylester.

3. Benzol, Toluol, Xylol, Methanol, Methylacetat, Butylalkohol und Tetralin, Aceton und besonders Acetonöle, in denen der giftige Crotonaldehyd vorkommen kann, bewirken bei dauerndem Einatmen auch geringer Mengen Störungen im Knochenmark und in der Gerinnungsfähigkeit des Blutes, so daß kleine Verletzungen zu schwer stillbaren Wunden führen. Typisch für die chronische Benzolvergiftung ist das Schwinden der weißen Blutkörperchen.

---

[1] Der Geruch von Lösungsmitteln hat entgegen einer in Laienkreisen weit verbreiteten Meinung mit der Giftwirkung nicht das geringste zu tun, weshalb natürlich durch Parfümieren, wie es vielfach geschieht, die gefährliche Wirkung mancher Lösungsmittel nicht beseitigt werden kann.

[2] Über die Schädlichkeit von Lösungsmitteldämpfen vgl. ZANGGER, Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene 1, 77 [1930]; 2, 205 [1931]; ferner FLURY und ZERNIK, Schädliche Gase, Dämpfe und Nebel. Berlin 1931; STARKENSTEIN, ROST und POHL, Lehrbuch der Toxikologie. Berlin 1929; FLURY und ZANGGER, Lehrbuch der Toxikologie. Berlin 1928; LEWIN, Gifte und Vergiftungen. 4. Aufl. des Lehrbuchs der Toxikologie. Berlin 1929; GERBIS, Über gewerbliche Gifte. *Ztschr. angew. Chem.* 44, 640 [1931] sowie Gifte, gewerbliche, Bd. V, 727.

Von den gechlorten Kohlenwasserstoffen gehören in diese Gruppe das Trichloräthylen als am wenigsten gefährlich, dann folgen die Chlorbenzole, Äthylendichlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Diese Stoffe sind hauptsächlich Nervengifte und rufen bei empfindlichen Personen dauernde Blutdrucksenkungen hervor. Tri und Tetra bewirken bei dauerndem Einatmen chronische Entzündungen der Schleimhäute. Bei fortgesetzter Einwirkung auch kleiner Dosen bedingen sie Leberschädigungen. Es darf nicht vergessen werden, daß es in vielen Fällen die Verunreinigungen sind, die am gefährlichsten wirken, sei es durch Zersetzung am Licht oder bei Lagerung oder durch ungenügende Reinigung bei der Fabrikation.

4. Sehr giftig wirken Tetrachloräthan und Schwefelkohlenstoff (letzterer besonders in unreinem Zustande). Schon 0,5 *g*/*m*³ bewirkt nach einigen Stunden Vergiftungserscheinungen. Schwefelkohlenstoff wirkt besonders auf das Nervensystem und kann Psychosen und Dämmerzustände erzeugen. Charakteristisch ist das „Gefühl der fremden Hand". Augen- und Herzstörungen können nebenhergehen. Die Schädigungen werden verstärkt bei gleichzeitigem Vorhandensein von Schwefelwasserstoff.

Vorstehende Einteilung ist annähernd und unter Voraussetzung gleicher Bedingungen richtig. Ein Lösungsmittel der Gruppe 2 kann unter besonders erschwerenden Umständen (dauernde Einwirkung relativ hoher Konzentrationen) schädlicher wirken als ein Lösungsmittel der Gruppe 3. Außerdem bestehen natürlich individuelle Verschiedenheiten.

Ausführungsweisen. Die typische Schwierigkeit bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteln liegt darin, daß diese Stoffe meist in sehr geringer Konzentration (1—30 *g*/*m*³) vorliegen. Nur in besonderen Fällen wird die Sättigung ganz erreicht, wie z. B. bei den Abgasen von Extraktionsanlagen. Auch bei der Benzolgewinnung aus Leuchtgas treten nur Konzentrationen zwischen 20 und 40 *g* auf. Lediglich bei der Gasolingewinnung aus Erdgas finden sich Konzentrationen bis 300 *g*. Wie wichtig die Frage der Konzentration ist, ergibt sich schon aus der Tatsache, daß bei 30 *g*/*m*³ zur Rückgewinnung von 1 *kg* Lösungsmittel etwa 33 *m*³ Gas verarbeitet werden müssen, bei 1 *g*/*m*³ jedoch bereits 1000 *m*³. Hierzu kommt, daß die Rückgewinnung mit zunehmender Verdünnung an sich immer schwieriger wird.

Nebenstehende Tabelle gibt die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Konstanten der häufiger vorkommenden Lösungsmittel wieder; bezüglich Zusammensetzung und Verwendung s. Lösungsmittel, Bd. **VII**, 378.

Von besonderer Bedeutung für die Verdunstung und Rückgewinnung ist unter anderm auch die Flüchtigkeit der Lösungsmittel, die sich zahlenmäßig ausdrücken läßt dadurch, daß man die Zeit beobachtet, die eine bestimmte auf Filtrierpapier gebrachte Menge (0,5 *cm*³) zur Verdunstung im Vergleich mit Äther benötigt. Die Flüchtigkeit ist vom *Kp* und Dampfdruck des Lösungsmittels stark abhängig, geht jedoch nicht damit parallel.

Bei allen Verfahren, bei denen es sich um die Wiedergewinnung von verdunstenden Lösungsmitteln handelt, ist es notwendig, die Maschinen (Streichtische, Mischwalzen, Kalander u. s. w.) einzukapseln, um eine Verdunstung in den freien Arbeitsraum zu verhindern. Entweder werden nun die Dämpfe abgesaugt und einer besonderen Wiedergewinnungsanlage zugeführt, oder die Rückgewinnung findet innerhalb der Kapselung selbst statt. Durch die Kapselung wird die Bequemlichkeit der Bedienung zweifellos beeinträchtigt. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß die Belegschaft nach anfänglichem Widerstreben dankbar war für die besseren gesundheitlichen Bedingungen ihrer Arbeit und infolge der verminderten Belästigung durch Dämpfe von selbst die geringere Zugänglichkeit durch erhöhte Aufmerksamkeit ausglich. Überdies hat man gerade bei den Ab- und Adsorptionsverfahren so viel Freiheiten in der Gestaltung der Kapselung, daß eine Beeinträchtigung der Qualität, auch bei empfindlichstem Material, mit Sicherheit vermieden werden kann.

Man unterscheidet nach dem physikalischen Vorgang 3 Verfahrensgruppen:

1. Kondensationsverfahren, unter Zuhilfenahme von Druck oder Kälte oder beiden.

2. Absorptionsverfahren, Waschverfahren mit Wasser, Schwefelsäure, Teerölen, Kresol, Tetralin u. s. w.

3. Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle oder anorganischen Gelen.

Die Vielgestaltigkeit des praktischen Betriebes bringt es mit sich, daß keinem dieser Verfahren generell der Vorzug zu geben ist, vielmehr ist je nach der Größe

Tabelle I.

Name	Spez. Gew.	1 l Dampf wiegt g bei 20°	Siedegrenzen in °	Dampfdruck bei 20°		1 mm Hg 20° = g/m³	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme Kcal./kg	Verdunstungsgeschwindigkeit	Löslichkeit in 100 g H_2O	Flammpunkt Grade	Gesundheitliche Gefahrenklasse
				mm Hg	g/m³							
Aceton	0,791	2,42	55–56	185	585	3,17	0,53	125	2,1	∞	< 0	III
Adronolacetat	0,966	5,92	170–177	2	15,5	7,77		–	77	Spur	57,5	–
Äther	0,722	3,08	34–35	442	1790	4,05	0,56	88	1	7,5	< 0	I
Äthylacetat	0,900	3,66	74–77	73	352	4,82	0,48	88,4	2,9	8,6	< 0	I
Äthylenchlorid	1,24	4,12	81–87	61	330	5,42	0,31	85,4	4,1	0,87	14,5	–
Äthylglykol	0,932	3,75	126–138	etwa 8	etwa 40	4,93		–	43		schwer brennbar	I
Äthylglykolacetat	0,971	5,50	149–160	etwa 2	etwa 14	7,22		–	52	teilweise löslich	40	–
Alkohol	0,79	1,92	78	44	111	2,52	0,59	216	8,3	∞	47	I
Amylacetat	0,87	5,42	135–140	6	43	7,12		–	13	0,25	12	II
Amylalkohol	0,82	3,66	129	2	9,6	4,82	0,56	125	62	13,5	50	II
Anon	0,947	4,08	150–156	etwa 2	etwa 11	5,37		–	40,4	0	44	–
Benzin	etwa 0,75	–	67–100	–	–	–		85	3,5	0,08	44	I
Benzol	0,87	3,25	80–81	74,3	320	4,27	0,42	95	3,0	0,07	–15	III
Butylalkohol	0,812	3,08	114–118	4	16	4,05	0,69	136	33	8,3	34	III
Butylacetat	0,879	4,83	121–127	12	76	6,35		–	11,8	0,53	25	I
Dichloräthylen	1,29	4,03	50–60	205	1090	5,31		–	–	0,1	kaum brennbar	III
Dioxan	1,03	3,66	94–110	etwa 25	etwa 120	4,82		–	7,3	∞	5	–
Dissolvan	0,855	–	60–80	etwa 100	–	–		–	5,3	–	< 0	–
Essigsäure	1,049	2,5	118	12	39,4	3,28	0,62	97	–	∞	schwer brennbar	–
Heptan	0,68	4,17	98	35	192	5,48	0,49	74	–	Spur	–22	I
Hexan	0,66	3,58	71	120	565	4,71	0,50	49	–	Spur	–40	I
Lösungsmittel E_{13}	0,885	–	55–63	etwa 170	etwa 770	etwa 4,5	–	–	2,5	teilweise löslich	–10	III
Lösungsmittel E_{14}	0,873	–	52–62	etwa 200	etwa 900	etwa 4,5	–	–	2,4	∞	< 10	III
Methanol	0,796	1,33	64–65	94	164	1,75	0,60	291	6,3	∞	6,5	III
Methylacetat	0,932	3,08	56–62	170	688	4,05	–	98,3	2,2	33	–13	III
Methylanon	0,919	4,67	165–171	etwa 1	etwa 6	6,12	–	–	47	Spur	45–50	–
Methylenchlorid	1,328	4,54	40–42	etwa 350	etwa 2100	4,65	–	–	1,8	Spur	nicht brennbar	–
Methylglykol	0,967	3,16	115–130	etwa 12	etwa 50	4,16	–	–	34,5	∞	36	–
Methylglykolacetat	1,001	4,92	138–152	etwa 3	etwa 20	6,46	–	–	35	∞	44	–
Pentan (Petroläther)	0,62	3,00	37	420	1650	3,94	–	84	–	Spur	< –50	I
Schwefelkohlenstoff	1,26	3,16	46	298	1240	4,16	–	–	–	0,2	< 0	IV
Tetrachlorkohlenstoff	1,60	6,42	77	91	768	8,43	–	–	–	0,08	unbrennbar	III
Tetralin	0,97	5,50	208	0,1	0,7	7,23	0,40	–	–	Spur		III
Toluol	0,864	3,83	110	22	11,1	5,03	0,41	86,2	6,1	Spur	7	III
Trichloräthylen	1,47	5,47	87	56	402	7,19	–	–	–	0,01	unbrennbar	III
Xylol	0,857	4,42	137–139	10	58	5,80	–	82,5	13,5	Spur	23	III

des Betriebes, der Art der Fabrikation und des Lösungsmittels und der Bedeutung, die man der Betriebssicherheit und Ausbeute einerseits, gegenüber geringen Investitionskosten andererseits, beimißt, das eine oder das andere Verfahren vorteilhafter.

I. Das Kondensationsverfahren. Diese älteste Methode beruht darauf, daß man aus Gasen, welche dampfförmige Stoffe enthalten, denjenigen Teil durch Abkühlung in flüssiger Form entfernen kann, der über die Sättigung bei der betreffenden Kühltemperatur hinaus vorhanden ist. Damit also eine Kondensation eintritt, muß der Gehalt der Luft an flüchtigen Stoffen größer als diese Sättigungsmenge sein.

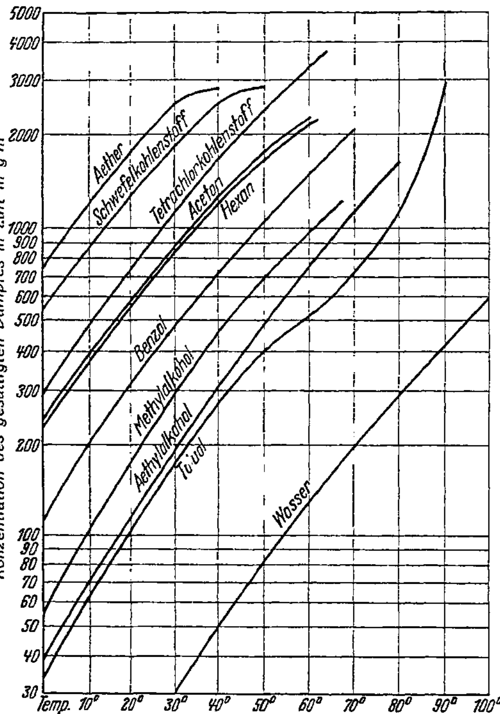


Abb. 136. Dampfdruckkurven von Lösungsmitteln.

In Abb. 136 ist der Sättigungsdampfdruck (ausgedrückt in g/m^3) einiger Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Nehmen wir an, daß in einem Benzoldampf-Luft-Gemisch bei 30° 450 *g* Benzol pro m^3 enthalten sind, so lassen sich bei Abkühlung auf 15°, was bei normalem Kühlwasser von 12° gerade noch erreichbar ist, 450—255 (die Sättigungsmenge bei 15°), d. h. 195 *g*, abscheiden. Der Rest ist bei dieser Temperatur unkondensierbar.

Ursprünglich arbeitete man nach diesem Abluftverfahren, bei dem also die Dämpfe abgesaugt, durch einen Kühler geleitet und das Unkondensierte ins Freie geschickt wurde. Man lernte es jedoch bald, die bei der Kühltemperatur gesättigte Abluft erneut zur Verdunstung nutzbar zu machen.

So entstand das Umluftverfahren, wie es Abb. 137 zeigt. Die von der gekapselten Streichmaschine *A*, *B* bei *C* austretende Luft wird durch das Rohr *D*, den Kühler *E* und den Abscheider *F*, wo sich das kondensierte Lösungsmittel sammelt, geführt und wandert mittels Gebläses *G* über den Erhitzer *H* durch *I*, *J* wieder zum Streichtisch zurück, um erneut zur Verdunstung nutzbar gemacht zu werden. Der Trocknungsprozeß geht allerdings nicht so rasch und vollständig vor sich wie beim Abluftverfahren, da zur Verdunstung keine Frischluft, sondern die bereits stark gesättigte Abluft zur Verfügung steht. Man muß also den Streichtisch stärker aufheizen oder bei empfindlichen Stoffen mit Rücksicht auf die Gefahr der Blasenbildung eine geringere Arbeitsgeschwindigkeit wählen.

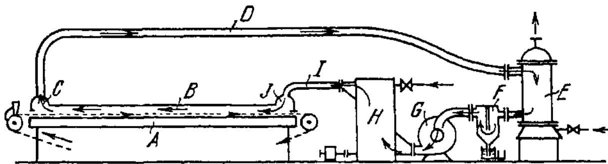


Abb. 137. Schema des Umluftverfahrens zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln durch Kondensation.

Bis zu einem gewissen Grade tritt noch eine Nachtrocknung der gestrichenen Tuche an freier Luft ein; denn in der gesättigten Dampfatmosphäre ist eine vollständige Trocknung wegen der dampfdruckerniedrigenden Wirkung des Kautschuks, Kunstleders u. s. w. auf die Lösungsmittel nicht möglich.

Auch bei dem Umluftverfahren ist die Ausbeute noch recht unvollkommen. Da die Maschinen fast nie vollkontinuierlich arbeiten (nur in der Filmindustrie

[Bd. V, 352] ist dies üblich), kann der Kreislauf nicht ganz geschlossen werden; denn die Bedienungsöffnungen und sonstige unvermeidbare Undichtigkeiten können nicht umgangen werden. Außerdem ist durch das Fehlen einer einseitigen Absaugung kein Zug nach innen in der Kapselung vorhanden, welcher das Austreten der Dämpfe in den Arbeitsraum verhindern würde. Diese zusätzlichen Verluste kompensieren teilweise den Vorteil des Umluftbetriebes.

Da auch die Apparatur relativ kompliziert und teuer ist, ist man neuerdings mehr und mehr von dem Umluftverfahren abgekommen und verlegt die Kondensation in die Kapselung hinein. Apparate, die nach diesem Prinzip arbeiten, werden gebaut von HEINR. SCHIRM, Leipzig-Plagwitz, und der MASCHINEN- UND APPARATEBAU-GES. MARTINI & HÜNEKE G. M. B. H., Berlin.

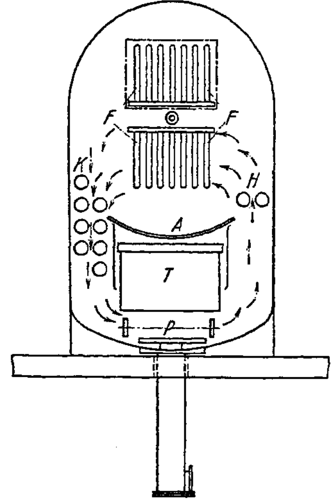


Abb. 138. Kondensationseinrichtung innerhalb eines Tauchapparates zur Herstellung nahtloser Gummiwaren nach HEINR. SCHIRM, Leipzig-Plagwitz.

Abb. 138 erläutert dieses Verfahren am Beispiel eines Tauchapparates von HEINR. SCHIRM, Leipzig-Plagwitz, wie er in der Gummiindustrie zur Herstellung nahtloser Gummiwaren, Sauger, Handschuhe u. s. w. verwendet wird. Durch den Kolben *P* wird der mit Gummilösung gefüllte Kasten *T* angehoben, wobei sich der Deckel *A* öffnet und die Formkörper *F* in die Lösung eintauchen. Darnach senkt sich der Kasten wieder, der Klappdeckel *A* schließt sich, während die Form *F* zur Vermeidung von Tropfenbildung langsam rotiert. Die Heizschlangen *H* erzeugen einen Warmluftstrom, der sich an den Formkörpern mit Benzin sättigt und über die Kühlschlangen *K* herabfällt, wobei ein Teil des Benzins kondensiert wird. Dieses fließt an der tiefsten Stelle des muldenförmig ausgebauten Bodens des Apparates ab. Die Abluft wandert dann über *H* zu erneuter Verdunstung. Über eine ältere Konstruktion s. Bd. VI, 510, Abb. 192. MARTINI & HÜNEKE, Berlin, bauten die BOECLER-Anlagen (*D. R. P.* 294 097, 467 076, 490 665, 502 429, 532 381), die bei Horizontal- und Trommel-Streichmaschinen, Tauchapparaten, Gießmaschinen für Filme und Folien Verwendung finden.

Abb. 139 stellt den Längs- und Querschnitt einer Horizontal-Streichmaschine, System BOECLER von MARTINI & HÜNEKE, Berlin, dar. Das Gewebe *1* wird durch

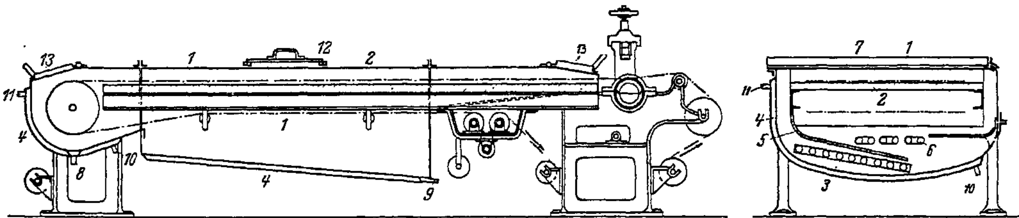


Abb. 139. Längs- und Querschnitt durch eine Horizontal-Streichmaschine, System BOECLER der MARTINI & HÜNEKE G. M. B. H., Berlin.

1 Gewebe; *2* Heizplatte; *3* Kühlschlange; *4* Kühlmantel; *5* Leitblech; *6* Auftriebheizung; *7* Isolation; *8*, *9* Austritt des kondensierten Lösungsmittels; *10* Eintritt. *11* Austritt des Kühlwassers; *12* Sicherheitsdeckel; *13* Fensterklappe.

die Heizplatte *2* erwärmt. Hierbei verdampft das Lösungsmittel, das dann durch die Kühlschlange *3*, den Kühlmantel *4* kondensiert wird und bei *8* und *9* austritt.

Abb. 140 stellt eine Kautschukstreichmaschine der gleichen Firma dar. Rechts (verdeckt) ist das Streichmesser, darauf folgen eine Vorheizzone, Heizzone und ein Kühlschiff.

Diese Verfahren haben sich sowohl für den Tauchbetrieb (vgl. Kautschuk, Bd. VI, 509ff.) gut bewährt, als auch bei der Herstellung von Kunstleder, Ledertuch, Wachstuch (Bd. VII, 272), gummierten Stoffen u. s. w.

Zwar bestehen bei diesen Kondensationsverfahren die Nachteile des Umluftverfahrens in gleichem Maße. Der Verbrauch an Kühlwasser ist sogar noch höher, da das Kühlwasser nicht im Gegenstrom ausgenutzt werden kann und die der Rezirkulationsheizung zugeführte Wärme ebenfalls durch Kühlwasser wieder vernichtet werden muß. Die Ausbeute ist aber besser, da die Luft ruhiger zirkuliert als beim Umluftverfahren und dadurch nicht soviel Diffusionsverluste entstehen. Außerdem ist die Apparatur wesentlich einfacher und billiger, erfordert keinerlei Wartung und hat sich deshalb weitgehend einführen können.

Eine weitere Variation des Kondensationsverfahrens besteht in der Zuhilfenahme einer Tiefkühlung. Entweder wird das Kühlwasser durch eine besondere Kältemaschine noch weiter herabgekühlt, oder die Kühlschlangen werden direkt

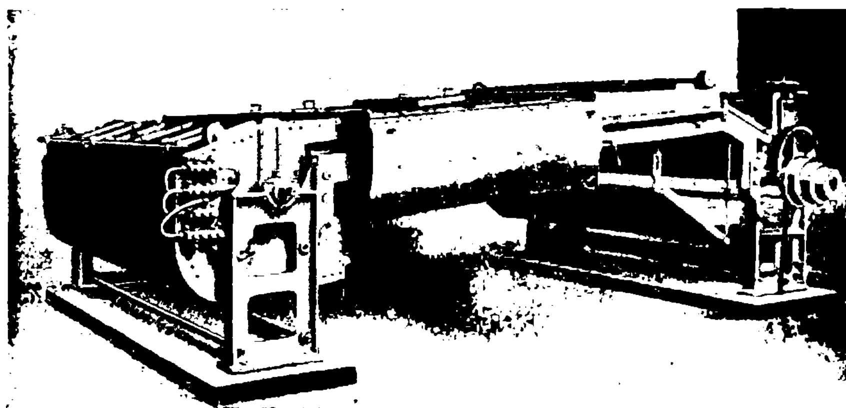


Abb. 140. Kautschukstreichmaschine mit BOECLER-Kondensation der MARTINI & HÜNEKE G. M. B. H., Berlin.

von der Sole durchflossen. Für die normalen Rückgewinnungszwecke wird dieses System wegen hoher zusätzlicher Kraftkosten bisher noch wenig angewendet. Es besteht aber kein Zweifel, daß durch verstärkte Kühlung eine beträchtliche Ausbeutesteigerung möglich ist. Zur Abscheidung von Naphthalin aus Kohlendestillationsgasen, besonders für die Ferngasversorgung, ist jedoch die Tiefkühlung mit Erfolg verwendet worden, da das Naphthalin bei -5^0 praktisch unlöslich im Leuchtgas ist (Bd. VII, 333).

Da der Sättigungspunkt von Lösungsmitteldämpfen nur vom Partialdruck abhängig ist, kann selbstverständlich auch durch Druckerhöhung eine Kondensation hervorgerufen oder unterstützt werden. So wurde in den Vereinigten Staaten aus Erdgas durch Kompression und Kühlung Gasolin gewonnen (Bd. IV, 488). Aus Koksofengasen kann auf gleiche Weise Benzol abgeschieden werden (Bd. VI, 705).

Alle mit Kompression arbeitenden Verfahren sind in ihrer Wirtschaftlichkeit weitgehend von billiger Kraft abhängig. Für die eigentliche Rückgewinnung von Lösungsmitteln haben sich Kompressionsverfahren deshalb nicht einführen können, weil die Gefahr bei der Kompression explosibler Dämpfe zu groß und die Ausbeute durch den meist geringen Gehalt der Dämpfe ziemlich unbefriedigend ist.

Der Hauptvorteil der Kondensationsverfahren liegt darin, daß man das wiedergewonnene Lösungsmittel, soweit in Wasser nicht löslich, ohne irgend welche Nachbehandlung, also ohne Destillation oder Fraktionierung, verwenden kann. Bei wasserlöslichen Stoffen ist eine Fraktionierung nötig, da mit dem Lösungsmittel immer auch Feuchtigkeit, herrührend aus dem Gewebe, kondensiert wird. Kondensationsanlagen sind billig, brauchen keine Wartung und haben nur geringe Be-

triebskosten (im wesentlichen nur Kühlwasser [etwa 100—250 *l/kg* Lösungsmittel]). Sie werden deshalb vorwiegend in kleinen Betrieben und bei Vorhandensein nur weniger Streichmaschinen angewendet. Die Ausbeute ist von der Kühlwassertemperatur, die möglichst unter 10° liegen soll, ferner von der Geschicklichkeit der Betriebsführung und von der Möglichkeit einer kontinuierlichen Arbeit abhängig. Durch Nichtbeachtung dieser Punkte sind schon viele Enttäuschungen vorgekommen, da man dem Verfahren vielfach Leistungen zugemutet hat, die es seinem Wesen nach gar nicht vollbringen kann. Ein offenbarer Nachteil aller Kondensationsverfahren ist die geringe Feuersicherheit. Sie wird dadurch bedingt, daß bei brennbaren Lösungsmitteln sehr oft im Explosionsbereich der Dämpfe gearbeitet wird, wenn man auch im Normalbetrieb meist darüber liegt. Es ist ja im Wesen der Kondensation begründet, daß bei beginnendem Arbeitsprozeß, d. h. sobald das Lösungsmittel in gekapselten Maschinen verdampft, der Explosionsbereich zu durchschreiten ist. Um diese Gefahr auszuschalten, wird beim BOECLER-Verfahren der MARTINI & HÜNEKE G. M. B. H. nach dem Anheizen der Maschine, also bevor ein Arbeitsprozeß beginnt, durch Einspritzen von zerstäubtem Lösemittel die Sättigung der Luft außerhalb des Explosionsbereiches bewirkt. Die Zerstäubung kann mittels eines Schutzgases, wie z. B. Stickstoff, oder bei dessen Fehlen mittels einer Handpumpe erfolgen.

Berücksichtigt man die an allen laufenden Bändern und schon bei der Trocknung der Gummilösung auftretenden elektrischen Ladungen, die auch durch Erdung der Maschinen und Anbringung von Metallbüscheln nur unsicher abgeleitet werden können, so leuchtet das erhebliche Gefahrenmoment ein. Entzündungen, die an einer ungekapselten Maschine (falls der Raum gut gelüftet war) noch relativ harmlos verlaufen, können aber, wenn sie innerhalb der Kapselung auftreten, den ganzen Betrieb gefährden (vgl. WIDEMAYER, Nitrocellulose **1930**, Heft 7).

Für unbrennbare Flüssigkeiten, wie Tri, Tetra, z. B. in chemischen Wäschereien, hat sich das Kondensationsverfahren sehr gut bewährt, desgleichen in der Filmindustrie (Bd. V, 352), wo leicht ein vollkontinuierliches Arbeiten erreichbar ist und die Konzentration dauernd über der oberen Explosionsgrenze gehalten werden kann. Hier werden Ausbeuten bis 90% erreicht, während sonst je nach den Verhältnissen 30—70% die Regel sind.

In nachstehender Tabelle (S. 492) ist ein Überblick über die Explosionsgrenzen einiger wichtiger Lösungsmittel gegeben. Für die meisten Lösungsmittel liegen die Grenzen zwischen 50 und 350 g/m^3. Bei höheren Drucken und auch bei höheren Temperaturen erweitern sich die Grenzen (vgl. BERL und BAUSCH, *Ztschr. physikal. Chem.* **145**, 347, 451 [1929]; BERL und WERNER, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 245 [1927]; BERL und FISCHER, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 29 [1924]). Bei sinkendem Druck verengern sie sich, so daß z. B. bei $^1/_{10}$ *ata* überhaupt keine Entflammung mehr möglich ist. Durch stärkeren Wasserdampfgehalt der Luft wird die untere Explosionsgrenze etwas erhöht, die Gefährlichkeit also vermindert.

Für die Berechnung der unteren Explosionsgrenzen von Lösungsmittelgemischen kann eine Formel von LE CHATELIER von Nutzen sein. Ist L die gesuchte untere Explosionsgrenze des Lösungsmittelgemisches in Volumprozenten, p_1, p_2, p_3 die Volumprozente der einzelnen Bestandteile (bezogen auf die gesamte dampfförmig vorhandene Menge) und N_1, N_2, N_3 ihre unteren Explosionsgrenzen, so gilt

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2} + \frac{p_3}{N_3} + \dots\dots\dots}$$

Beispiel: Es ist die untere Explosionsgrenze für ein verdampftes Gemisch von 30 *Vol.-%* Äthylacetat, 50 *Vol.-%* Aceton, 20 *Vol.-%* Benzol zu bestimmen. Durch Multiplikation der Anteile mit dem jeweiligen *spez. Gew.* und Division durch das Litergewicht des Lösungsmittels als Dampf (Tabelle I) findet man die volumetrische Zusammensetzung des Gemisches als Dampf bei 20°

$$\frac{30 \cdot 0{,}90}{3{,}66} = 7{,}38 \text{ Vol-Tl. Äthylacetatdampf,} \qquad \frac{50 \cdot 0{,}791}{2{,}42} = 16{,}3 \text{ Vol.-Tl. Acetondampf,}$$

$$\frac{20 \cdot 0{,}87}{3{,}25} = 5{,}35 \text{ Vol.-Tl. Benzoldampf,}$$

Tabelle II. Explosionsgrenzen[1] und Selbstentzündungstemperaturen[2].

	Explosionsgrenzen (Maximal- bzw. Minimalwerte)				Selbstentzündungstemperatur in der Luft
	untere *Vol.-%*	obere *Vol.-%*	*g/m³*	*g/m³*	
Acetaldehyd	4	57	97	1380	–
Aceton	2,3	13	56	315	–
Acetylen	2,5	80,7	–	–	335°
Ammoniak	16	27	–	–	780°
Äthan	3,2	12,5	–	–	–
Äthylacetat	2,2	11,5	80	420	–
Äthyläther	1,7	48	52	1480	178°
Äthylalkohol	2,6	19	50	365	404°
Äthylen	3,3	34	–	–	–
Äthylformiat	3,5	16,5	108	510	–
Äthylnitrat	3	–	114	–	–
Benzol	1,4	8	46	260	588°
Butan	1,9	8,5	–	–	–
Dichloräthylen	10	13	403	525	–
Hexan	1,8	6,5	66	240	300°
Kohlenoxyd	12,5	72	–	–	610°
Leuchtgas	8	19	–	–	600°
Methan	5,3	14	–	–	675°
Methanol	6	–	80	–	–
Methylacetat	4,1	14	126	430	–
Methyläthylketon	2	12	60	180	–
Pentan	1,4	8,0	42	240	320°
Propan	2,4	9,5	–	–	–
Pyridin	1,8	12,5	59	410	–
Schwefelkohlenstoff	1	50	32	1580	120°
Schwefelwasserstoff	4,3	46	–	–	–
Toluol	1,3	7	50	268	–
Wassergas ($CO:H_2 = 50:50$)	6	72	–	–	–
Wasserstoff	4,1	74	–	–	577°

oder prozentual 25,4 *Vol.-%* Äthylacetatdampf, 56,2 *Vol.-%* Acetondampf, 18,4 *Vol.-%* Benzoldampf. Da die unteren Explosionsgrenzen der Bestandteile 2,2, 2,3 und 1,4% sind, ist die Explosionsgrenze für die Mischung

$$L = \frac{100}{\frac{25,4}{2,2} + \frac{56,2}{2,3} + \frac{18,4}{1,4}} = 2,04 \text{ Vol.-\%}.$$

Dies entspricht bei einem mittleren Molekulargewicht des Dampfgemisches von $\frac{25.4 \cdot 88}{100} + \frac{56,2 \cdot 58}{100} + \frac{18,4 \cdot 78}{100} = 69,3$ oder einem Litergewicht von $\frac{69,3 \cdot 273}{22,4 \cdot 293} = 2,88$ *g* (bei 20°) einer unteren Explosionsgrenze von $2,04 \cdot 2,88 \cdot 10 = 59$ *g/m³*.

II. Die Absorptionsverfahren. In einer ganzen Anzahl praktischer Fälle können die Kondensationsverfahren nicht genügen. Wohl die größten Lösungsmittelmengen verdampfen unter Bedingungen, die eine höhere Dampfkonzentration unmöglich machen. Deshalb machte sich schon früh das Bedürfnis nach einem Verfahren geltend, das auch Dämpfe in größerer Verdünnung zurückgewinnen kann. Die Ab- und die später noch zu besprechenden Adsorptionsverfahren genügen dieser Forderung und haben daher die Rückgewinnungsmöglichkeiten stark erweitert. Die ersteren verwenden das mehr oder weniger stark ausgeprägte Aufnahmevermögen mancher Flüssigkeiten für Gase und Dämpfe, wobei sowohl rein physikalische als auch chemische Kräfte eine Rolle spielen können. Das absorbierte Lösungsmittel wird dann meist durch Erhitzen wieder ausgetrieben.

Der Absorptionsvorgang erfolgt im einfachsten Falle nach dem HENRYschen Gesetz, welches aussagt, daß die absorbierte Menge (m) linear-proportional mit dem Partialdruck (p) des Lösemitteldampfes im Gasraum steigt, also $m = c \cdot p$.

Über die quantitativen Beziehungen zwischen der Konzentration des Lösungsmittels im Gasraum und der prozentualen Beladungsfähigkeit einer Waschflüssigkeit gibt das RAOULTsche Gesetz

[1] Teilweise nach BERL und FISCHER, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 29 [1924] und COWARD und JONES, Bureau of Mines, Washington, Bulletin 279 (ausführliche Monographie). – [2] Teilweise nach BERL und HEISE, *Ztschr. physikal. Chem.* **139**, 453 [1928] und Internat. Crit. Tables, Bd. II [1927].

Auskunft. Es erlaubt die Berechnung der Absorptionskraft eines Waschmittels für Dämpfe beliebiger Konzentration, falls nicht Komplikationen chemischer Natur eintreten können. So läßt sich z. B. die Beladungsfähigkeit von Mineralölen mit Benzoldämpfen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Bezeichnet man mit:

p = Dampfdruck des Benzols bei der Versuchstemperatur,
p_0 = Partialdruck des Benzols im Gasraum über dem beladenen Waschöl,
c_B = Anzahl Mole Benzol in der Flüssigkeit, c_W = Anzahl Mole Waschöl,

so gilt: $p_0 = \frac{p \cdot c_B}{c_B + c_W}$ und $c_B = \frac{c_W \cdot p_0}{p - p_0}$.

Beispiel: Wie groß ist die Sättigungsbeladung eines Waschöls vom mittleren Molekulargewicht 200 beim Durchleiten eines 30 *g* Benzol pro m^3 (= 7,4 *mm Hg*) enthaltenden Gasgemisches?
$p_0 = 7{,}4$ *mm Hg*, $p = 74{,}3$ *mm Hg* (Dampfdrucktabelle S. 487),
$c_W = 0{,}5$ (da die Beladungshöhe auf 100 *g* Waschöl [in diesem Falle = $1/2$ Mol] bezogen wird), also:

$$c_B = \frac{c_W \cdot p_0}{p - p_0} = \frac{0{,}5 \cdot 7{,}4}{74{,}3 - 7{,}4} = 0{,}0553 \text{ Mole Benzol auf } 1/2 \text{ Mol} = 0{,}0553 \cdot 78 = 4{,}3\% \text{ Beladung.}$$

Aus der RAOULTschen Formel ergibt sich, daß die Absorptionskraft einer Flüssigkeit umso höher ist, je mehr Mole auf ein gegebenes Gewicht kommen, d. h. je kleiner das Molekulargewicht des Waschöls ist. In gleicher Weise zeigt die Formel, daß bei gegebenem Waschöl die Absorptionskraft mit dem Molekulargewicht des zu absorbierenden Stoffes steigt. Schließlich nimmt die Beladungshöhe mit der Temperatur ab, da der Druck p (logarithmisch) mit der Temperatur ansteigt.

Folgende Tabelle gibt zahlenmäßig den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsfähigkeit von Waschölen wieder (nach Untersuchungen von BUNTE und FREI, *Gas- und Wasserfach* **65**, 273 [1922] und EDWARDS, Gas Journal **138**, 188 [1917]).

Temperatur	Benzolkonzentration im Waschöl beim Gleichgewicht mit Benzoldampf von 6,1 *mm Hg*, ausgedrückt in *Vol.-%* der Mischung.
5°	9,8
10°	7,37
15°	5,75
20°	4,62
25°	3,75
30°	3,05

15–20° Temperaturerhöhung verringern also die Beladungsfähigkeit eines Waschöls bereits auf die Hälfte.

Es gibt allerdings auch Abweichungen von dem RAOULTschen Gesetz, die z. B. in solchen Fällen auftreten, in denen die Lösungsmitteldämpfe eine gewisse chemische Affinität zu den Molekülen der Waschflüssigkeit zeigen. Es kommt dann zur Bildung von Molekülverbindungen, die als lockere, temperaturempfindliche chemische Verbindungen aufzufassen sind. Dadurch wird die gelöste Menge größer als berechnet. Es gibt nun alle Übergänge zwischen Molekülverbindungen und festen chemischen Verbindungen; die Absorption ist umso vollkommener und die Abweichung vom RAOULTschen Gesetz ist umso größer, je beständiger die Molekülverbindung ist. Je fester aber die Valenzkräfte sind, die die Moleküle zusammenhalten, umso schwieriger ist naturgemäß die Trennung, die dann nicht immer durch Erhitzen bewirkt werden kann, so daß unter anderm chemische Eingriffe zur Rückgewinnung des absorbierten Lösemittels erforderlich sind.

So bildet z. B. Natriumbisulfit eine ziemlich feste Molekülverbindung mit Aceton. Demnach wäre Bisulfitlösung ein vorzügliches Absorptionsmittel für Acetondämpfe. Beim Erhitzen zum Zwecke der Austreibung des Acetons wird jedoch neben dem Aceton auch das locker gebundene Schwefeldioxyd des Bisulfits freigemacht. Man muß diesen Nebenvorgang durch Neutralisieren mit Sodalösung zu verhindern suchen, und nach dem Austreiben des Acetons muß das zurückbleibende neutrale Sulfit wieder durch Ansäuern in Bisulfit zurückverwandelt werden. Es ist leicht ersichtlich, daß dieses Verfahren wegen seines hohen Chemikalienverbrauches und der Kompliziertheit der Anwendung trotz sehr hoher Absorptionsfähigkeit der Bisulfitlösung sich nicht hat einführen können.

Es ist mitunter noch üblich, wasserlösliche Lösungsmittel, insbesondere Alkohol, mit kaltem Wasser aus der abgesaugten Luft auszuwaschen (KREBS, *Kunststoffe* **19**, 73 [1929]), und in der Industrie der Acetat-Kunstseide wäscht man teilweise ebenfalls das Aceton aus dem Aceton-Luft-Gemisch mit Wasser aus.

Eine größere Bedeutung hatte eine Zeitlang das Schwefelsäurewaschverfahren gewonnen. Konzentrierte Schwefelsäure ist als vorzügliches Absorptionsmittel für Äther und Alkohol, allgemein für wasserlösliche Lösungsmittel bekannt. Mit Äther bildet sich nach Versuchen von HANTZSCH (*Ztschr. physikal. Chem.* **61**, 257 [1907]; **68**, 205 [1909]) das Diäthylhydroniumsulfat, $OH(C_2H_5)_2 \cdot HSO_4$, mit Alkohol

das Äthylhydroniumsulfat, $OH_2(C_2H_5) \cdot HSO_4$. Bei der Absorption wirkt die besonders bei feuchten Gasen relativ hohe Wärmetönung störend und erfordert künstliche Kühlung, jedoch ist die Beladungsmöglichkeit der Schwefelsäure außergewöhnlich hoch. Die Gleichgewichtsbeladung für Alkoholdämpfe beträgt bei einer Konzentration von 30 g/m^3 und Zimmertemperatur etwa 50%. Im praktischen Betrieb werden 15% erreicht. Mit Rücksicht auf den Wassergehalt der Luft kann man trotz der guten Absorptionsfähigkeit der Säure nicht mit niedrigen Dampfkonzentrationen, d. h. scharfer Absaugung von den Verdunstungsstellen und daher hoher Erfassung arbeiten (da das viele absorbierte Wasser die Säure zu sehr verdünnt), sondern muß relativ nahe der unteren Explosionsgrenze und oft sogar darüber bleiben.

Die Wiedergewinnung des absorbierten Äther-Alkohols ist durch einfaches Erhitzen nicht möglich. Die organischen Stoffe würden die Schwefelsäure reduzieren und in SO_2 und CO_2 umwandeln. Man muß die Säure verdünnen, um die Anlagerungsverbindungen wieder zu spalten. Bei der Verdünnung der Äther-Alkohol (1:3) enthaltenden Säure auf 70% geht nun beim Abdestillieren relativ mehr Äther als Alkohol über, d. h. ein Teil des Alkohols wird in Äther verwandelt (deshydratisiert). (Allerdings ist bei einer Schwefelsäurekonzentration von 70% die Regeneration noch unvollkommen.) Verdünnt man auf 60%, so geht bereits mehr Alkohol als Äther über. Jedoch wird das Verhältnis 3:1 noch nicht erreicht. Erst beim Verdünnen auf 50% destilliert Äther und Alkohol im ursprünglichen Verhältnis über. Mit Rücksicht auf die Gesamtausbeute verdünnt man praktisch auf 40—50%, wobei eine geringe Umwandlung von Äther in Alkohol (Hydratisierung) und damit eine Wertverminderung in Kauf genommen wird.

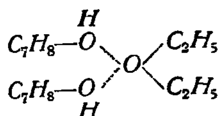
Nach dem Austreiben der Lösungsmittel wird die anfallende, etwa 55%ige Schwefelsäure wieder hochkonzentriert, da verdünnte Säure nur geringe Absorptionskraft besitzt. Abgesehen von der Notwendigkeit der Verwendung teurer säurefester Apparaturen entstehen bei der Konzentration besondere Schwierigkeiten dadurch, daß bei der vorangegangenen Regeneration immer noch eine gewisse „Restbeladung" an Äther und Alkohol in der Schwefelsäure bleibt, die sich bei höheren Temperaturen zersetzt und zur Abscheidung von festem Kohlenstoff und zur Entwicklung von schwefeldioxydhaltigen Gasen führt, die wiederum unschädlich gemacht werden müssen.

Die vorstehend genannten Waschverfahren haben sich auf die Dauer nicht bewährt, weil infolge zu fester Bindung des Lösungsmittels an die Waschflüssigkeit die Regeneration unwirtschaftlich große Energiemengen und einen hohen Chemikalienverbrauch mit sich bringt und weil die Verfahren allgemein zu kompliziert in Apparatur und Bedienung waren.

Eine wesentliche Verbesserung für die Rückgewinnung bestimmter Lösungsmittel brachte das Kresol-Verfahren, das unter dem Namen Brégeat-Verfahren bekannt ist (*D. R. P.* 388351). Es wird in Deutschland von Cheminova, Ges. zur Verwertung chemischer Verfahren, Berlin, vertrieben und ist von dieser Gesellschaft auch durchgearbeitet und verbessert worden.

Brégeat wandte 1917 die Kresole als Waschöle für die Rückgewinnung von Lösungsmitteln an, u. zw. eignet sich sein Verfahren speziell für die Rückgewinnung von sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und Ester. Auf diese Stoffe üben die Kresole eine stark tensionserniedrigende Wirkung aus; auch sind die Lösemittel durch Temperaturerhöhung mit oder ohne Anwendung direkten Wasserdampfes relativ leicht wieder abspaltbar. Bei Kohlenwasserstoffen, ihren Chlorierungsprodukten, Schwefelkohlenstoff und einigen anderen Lösungsmitteln bringt das Brégeat-Verfahren, soweit es mit Kresol (nicht mit Tetralin) betrieben wird, keinen Vorteil, da diese Lösemittel mit Phenolen unter den genannten Bedingungen keine Molekülverbindungen geben.

Die Existenz von Molekülverbindungen bei der Beladung von Kresolen mit Lösungsmitteldämpfen wurde durch Untersuchungen von WEISSENBERGER und PIATTI, Sitzungsber. d. Wiener Akademie der Wissenschaften, Wien, **33**, 187 [1924], wahrscheinlich gemacht (vgl. BERL und SCHWEBEL, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 189 [1922], und PFEIFFER, Molekülverbindungen, 1928). Für Alkohol, Äther und Aceton ist die effektive Beladung beträchtlich höher als die nach dem RAOULTschen Gesetz errechnete, u. zw. liegt das Gebiet der maximalen Abweichung bei etwa 2 Molen Kresol + 1 Mol der anderen Komponente. Somit scheinen Molekülverbindungen vom Typus der nebenstehenden Formel tatsächlich aufzutreten.



Bei der Beladung von Kresol mit Benzoldämpfen dagegen, wo aus rein chemischen Gründen Molekülverbindungen unwahrscheinlich sind, weicht die Beladungshöhe von den zu erwartenden Werten ab, u. zw. in dem Sinne, daß die Beladungshöhe geringer ist als errechnet. Dies hängt damit zusammen, daß Benzol in Kresolen assoziiert ist, also zu größeren Gruppen zusammentritt. Tetrahydronaphthalin dagegen nimmt, wie WEISSENBERGER und SCHUSTER (*Ztschr. angew. Chem.* **38**, 359 [1925]) gezeigt haben, die nach dem RAOULTschen Gesetz zu erwartenden Mengen Benzol und Benzin auf (*D.R.P.* 387583), ist also als Waschflüssigkeit für Kokereigas, Erdgas brauchbar.

Die Gesamteinrichtung einer Rückgewinnungsanlage nach dem Kresolverfahren setzt sich aus Wasch-, Spalt- und Rektifizieranlage zusammen. In der ersten Betriebsgruppe, der Waschanlage, werden die von den Verdunstungsstellen abgesaugten Lösungsmitteldämpfe absorbiert, während die Spaltanlage die Trennung der Dämpfe vom Absorptionsmittel und ihre Verflüssigung und die Rektifizieranlage als dritte Gruppe die Verfeinerung des Lösungsmittels, insbesondere die Trennung von Kresolresten und Wasser und die Rektifikation übernimmt.

Die Auswaschung erfolgt entweder durch Schleuderwäscher (FELD-Wäscher) oder durch Hordenwäscher. Erstere zeichnen sich durch einen im Verhältnis niedrigeren Anschaffungspreis und geringen Platzbedarf aus, haben jedoch einen wesentlich höheren Kraftverbrauch als die mit Füllkörpern ausgesetzten Waschtürme, die wiederum wegen ihrer Größe im Freien aufgestellt werden müssen. Die Arbeitsweise eines Schleuderwäschers geht aus Abb. 141 hervor. Die rotierende Welle mit den angeschlossenen Verteilerkörpern zerstäubt die auf den Tellern befindliche Waschflüssigkeit, wodurch diese mit großer Oberfläche mit den von unten nach oben strömenden Gasen in Berührung kommt. Die Waschflüssigkeit selbst wandert in der Richtung von oben nach unten, so daß das Gegenstromprinzip gewahrt bleibt. Der obere Teil des Wäschers ist zur Zurückhaltung von mitgerissenen Kresoltröpfchen mit Füllkörpern ausgesetzt.

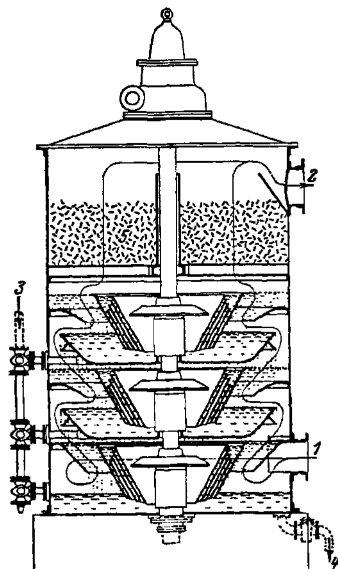


Abb. 141. Schleuderwäscher nach FELD, der MARTINI-HÜNEKE UND SALZKOTTEN A. G., Berlin. *1* Gaseintritt; *2* Gasaustritt; *3* Eintritt, *4* Austritt der Waschflüssigkeit; *5* Füllkörper.

Abb. 142 erläutert den Verlauf der Rückgewinnung. In den Waschturm tritt das Lösungsmittel-Luft-Gemisch von unten ein, während das vom Vorratsbehälter und den Reguliergefäßen kommende Kresol den Gasen entgegenrieselt. Das im unteren Teil des Wäschers abfließende beladene Kresol geht über das Standgefäß und den Wärmeaustauscher, in dem es durch das aus dem Destillierapparat ablaufende heiße Kresol vorgewärmt wird, nach dem Verdampfer, der als Spaltkolonne dient. In diesem wird es auf etwa 130° erhitzt. Obwohl die in Betracht kommenden

Lösungsmittel durchweg unter 100° sieden, ist es notwendig, mit der Abtreibetemperatur wesentlich darüber hinauszugehen und ev. noch direkten Dampf zu verwenden, weil der Dampfdruck des Lösungsmittels durch den Absorptionseffekt erniedrigt wird. Andererseits muß man wieder genügend weit vom *Kp* des Kresols (185—215°) wegbleiben, um zu vermeiden, daß größere Mengen der Waschflüssigkeit mit übergehen.

Das von Lösungsmitteln befreite Kresol geht durch den Wärmeaustauscher und den Kühler in den Kessel für Absorptionsmittel zur neuen Verwendung zurück. Die flüchtigen Stoffe durchströmen den Kondensationsdephlegmator, Kondensator, Kühler, Wasserabscheider, Probegläser, den Kessel für Rohprodukte und gelangen von da in den Rektifizierkessel. In der Rektifizierkolonne werden die schweren Teile (mitverdampftes Kresol) abgeschieden, während die leichteren durch den Kondensator und den Kühler strömen und in den Entleerungskesseln gesammelt werden.

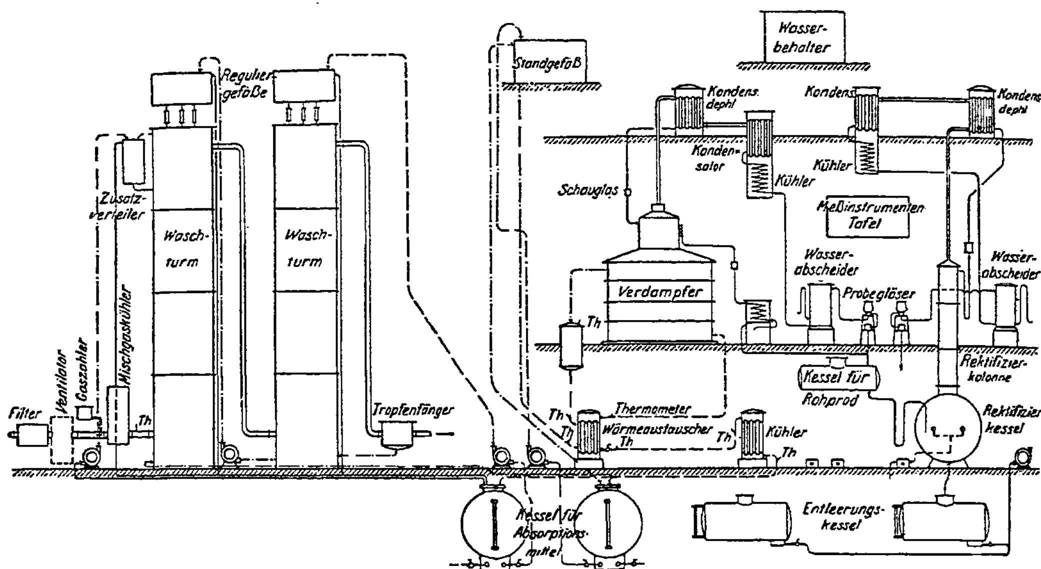


Abb. 142. Schema einer Rückgewinnungsanlage nach dem CHEMINOVA-Waschverfahren der MARTINI-HÜNEKE UND SALZKOTTEN A. G., Berlin.

Vor den früher beschriebenen Verfahren besitzt das Kresolverfahren den Vorteil, daß Lösungsmittel-Luft-Gemische auch in größerer Verdünnung verarbeitet werden können, wodurch die Rückgewinnungsmöglichkeiten an sich steigen. Außerdem ist durch die mögliche stärkere Absaugung an den Verdunstungsstellen eine bessere Erfassung und damit eine Ausbeuteerhöhung möglich. Auch die Feuersicherheit ist sehr gut. Gefahren können bei diesen Verfahren immer nur vom Lösungsmittel herkommen. Mit dem Eintritt der Dämpfe in die Anlage ist die Gefahr vorüber, da der Dampfdruck der Lösungsmittel über dem Ab- oder Adsorptionsmittel sehr gering ist. Um ein Maximum an Sicherheit zu haben, ist es also nur nötig, mit der Konzentration der Dämpfe unterhalb der unteren Explosionsgrenze zu bleiben.

Die Ausbeute, bezogen auf das der Anlage zugeführte Lösungsmittel, kann auf 90—95% gebracht werden. Eine höhere Ausbeute ist zwar erreichbar, steht jedoch nicht im Verhältnis zu den höheren Kosten für Vergrößerung der Waschtürme. Die Verluste mit dem Austrittsgas betragen im Durchschnitt 1—2 g/m^3 und etwa 1 g Kresol pro 1 m^3. Bei größeren Anlagen oder in solchen Betrieben, wo der Kresolgeruch störend wirkt, schaltet man hinter die eigentlichen Waschtürme noch einen mit Mineralöl berieselten Turm zur Wiedergewinnung des verdunsteten Kresols. Vorteilhaft wirkt die geringe Wasserempfindlichkeit des Kresols, was als

besonderer Vorzug vor dem Schwefelsäurewaschverfahren gelten kann. Überhaupt spielt die Frage der Luftfeuchtigkeit, wie bei den Adsorptionsverfahren noch näher ausgeführt wird, eine nicht zu unterschätzende Rolle bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteldämpfen.

Durch die vielfache Erhitzung des Kresols bei der Regeneration in Gegenwart von Luftsauerstoff tritt im Laufe des Betriebes eine allmähliche Verdickung ein, wodurch die Ausbeute sinkt und der Kraftverbrauch steigt, so daß von Zeit zu Zeit das Kresol durch frisches Material ersetzt bzw. durch Destillation regeneriert werden muß. In einigen Fällen (bei der Wiedergewinnung sauerstofffreier Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Benzin) ist man zum Teil auf Tetralin als Waschflüssigkeit übergegangen, bei dem keine Verharzung stattfindet. Allerdings ist es oft nicht leicht, das gewonnene Produkt ganz von Tetralin zu befreien.

III. Die Adsorptionsverfahren. Einen entscheidenden Antrieb hat das ganze Wiedergewinnungsproblem durch die moderne Entwicklung der festen Adsorptionsmittel erhalten. Es ist möglich geworden, Adsorptionsmittel herzustellen, die Gase und Dämpfe auch aus größter Verdünnung aufnehmen, und dadurch noch solche Verdunstungsstellen für die Rückgewinnung nutzbar zu machen, die auch für das Waschverfahren wirtschaftlich nicht mehr in Betracht kommen konnten. Alle Oberflächen, ob porös oder nicht, sind befähigt, geringe Mengen von Gasen oder Dämpfen zu adsorbieren. (Es sei erinnert an die Schwierigkeiten, die in der Röntgen- und Funktechnik durch die Adsorption von Gasen an den Glaswänden von Elektronenröhren entstehen). Der Grund für die hohe Aktivität der festen Adsorptionsmittel ist daher hauptsächlich in der enormen Oberflächenentwicklung zu suchen. So haben technische Aktivkohlen Oberflächen bis 650 m^2/g, und im Laboratorium sind bereits Kohlen mit Oberflächen bis zu 1250 m^2/g (BERL, ANDRESS, REINHARDT und HERBERT, *Ztschr. physikal. Chem.* A. **158**, 273 [1932]) erreicht worden. Zieht man in Betracht, daß eine monomolekulare Schicht von Kohlenstoff eine Oberfläche von 2644 m^2/g besitzt, so leuchtet die außerordentlich lockere Struktur der aktiven Kohle ein. Es sind nur noch wenige Molekülschichten übereinander. Unter den Gelen steht das Kieselgel mit etwa 450 m^2 Oberfläche pro 1 g an erster Stelle. Die anderen Gele fallen dagegen stark ab. Man hat errechnet, daß die adsorbierten Stoffe unter einem Druck stehen, der nach Zehntausenden von Atmosphären zählt.

Wie weit chemische Kräfte bei der Adsorption eine Rolle spielen, ist noch durchaus ungeklärt. Fest steht jedenfalls, daß physikalische Kräfte in einzelnen Fällen bestimmt zur Hervorbringung eines Adsorptionseffektes ausreichend sind; dies ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß auch Edelgase, die keinerlei chemische Reaktionen eingehen können, adsorbiert werden. Die unleugbar spezifischen Wirkungen der verschiedenen Adsorbentien oder auch des gleichen Adsorptionsmittels gegenüber verschiedenen Stoffen können andererseits nur durch Überlagerung chemischer Kräfte gedeutet werden.

Bei der Rückgewinnung spielt außer der eigentlichen Adsorption noch eine zweite Erscheinung eine ausschlaggebende Rolle: die Capillarkondensation. Wir müssen uns vorstellen, daß die Adsorptionsmittel aus lauter winzigen Capillaren aufgebaut sind, in denen nach der Adsorption — bei Dämpfen, die ihrer Natur nach überhaupt kondensierbar sind (d. h. die sich unter ihrer kritischen Temperatur befinden) — infolge der bekannten Erscheinung der dampfdruckerniedrigenden Wirkung von Capillaren eine Kondensation eintritt[1]. Dadurch wird der reine Adsorptionseffekt auf ein Mehrfaches gesteigert. Innerhalb des Adsorptionsmittels sind die flüchtigen Lösungsmittel gewissermaßen hochsiedend geworden, u. zw. beträgt diese Siedepunktserhöhung mehrere 100°, denn um so viel müßte man erhitzen, um

[1] HÜCKEL, Adsorption und Capillarkondensation [1928] und KUBELKA, *Kolloid-Ztschr.* **55**, 129 [1930]).

sie durch einfache Destillation wieder auszutreiben. Die Capillaren ersetzen gewissermaßen eine Tiefkühlung von weit über 100°[1].

Herstellung der festen Adsorptionsmittel.

A. Aktivkohle wird durchweg aus organischer Zellsubstanz (Torf, Holz, Holzkohle, Kokos- und Mandelschalen) hergestellt. Für den Aktivierungsprozeß kommen in Betracht:

1. Chemische Aktivierung. Erhitzen mit *a)* Chlorzink, *b)* Phosphorsäure, *c)* Schwefelsäure + Phosphorsäure, *d)* Alkali.

2. Gasaktivierung (Behandlung mit Wasserdampf und Kohlensäure bei 1000°). Näheres vgl. Aktivkohle, Bd. **VI**, 618.

Das Wesen der Aktivierung besteht darin, die teerigen Bestandteile, die sich bei der Verkokung normalerweise bilden und die Poren des entstehenden Kohlenstoffskeletts verkleben, durch Oxydation zu entfernen (Gruppe 2) oder die Verkokung durch wasseranziehende Mittel (Gruppe 1) so zu leiten, daß diese Teerprodukte nicht entstehen können, bzw. durch das Aktivierungsmittel weggelöst werden.

Früher benutzte man ungeformte Kohlen, die noch die Struktur des Ausgangsmaterials zeigen, heute hat man härtere, geformte Kohlen. Die Formung wird vor der Aktivierung vorgenommen (Bd. **VI**, 620). Bei der chemischen Aktivierung wird das Aktivierungsmittel als Bindemittel bei der Formgebung benutzt, bei der Gasaktivierung, wo Holzkohle als Ausgangsmaterial dient, wendet man besondere Bindemittel, z. B. Teer, an.

B. Die Gele gliedern sich in: 1. die Kieselgele (kolloidale hydratisierte Kieselsäure); 2. die Metallhydroxydgele (hydratisierte Metallhydroxyde), z. B. Aluminiumhydroxydgel, Eisenhydroxydgel, Titan- und Wolframgele.

Technische Bedeutung haben nur die Kieselgele erlangt. Sie sind feste glasartige opalisierende Massen, die von zahlreichen ultramikroskopischen Poren durchsetzt sind. Sie werden hergestellt durch vorsichtige Ausfällung der Kieselsäure aus Wasserglaslösungen, wobei Temperatur und Konzentration der Fällungsmittel und der p_H-Wert bei der Fällung sowie die Art der späteren Trocknung der ausgefällten Gallerte für die Aktivität des Gels von größter Bedeutung sind (vgl. Siliciumverbindungen, Bd. **IX**, 504). Die Metallhydroxydgele entstehen analog dem Kieselgel durch Fällung der Hydroxyde aus den entsprechenden Salzen.

Die Beladungscharakteristik der festen Adsorptionsmittel ist grundsätzlich anders als bei den Waschflüssigkeiten. Das HENRYsche und RAOULTsche Gesetz haben hier keine Gültigkeit. Steigt bei den Waschflüssigkeiten die absorbierte Menge linear-proportional mit der Konzentration des Lösungsmitteldampfes, so hat die entsprechende Funktion bei den festen Adsorptionsmitteln logarithmischen Charakter.

Nach der BOEDECKERschen, von FREUNDLICH häufig angewandten Gleichung der sog. Adsorptionsisotherme, läßt sich diese Gesetzmäßigkeit in dem praktisch wichtigen Konzentrationsbereich von 1 g/m^3 bis 30 g/m^3 und angenähert auch darüber hinaus folgendermaßen ausdrücken: $m = c \cdot p^n$. Dabei bedeuten: m = adsorbierte Menge, p = Dampfdruck des Lösungsmittels im Gleichgewicht mit dem Adsorptionsmittel, c und n sind Konstanten.

Abb. 143 zeigt die Adsorptionsisotherme verschiedener Lösungsmittel gegenüber Aktivkohle (T-Kohle der CARBO-NORIT-UNION, Frankfurt a. M.), und Abb. 144 gibt die Isotherme von Benzol an verschiedenen Kieselgelen des Handels wieder. Die Kurven sind so gewonnen, daß das Adsorptionsmittel mit lösemittelhaltiger

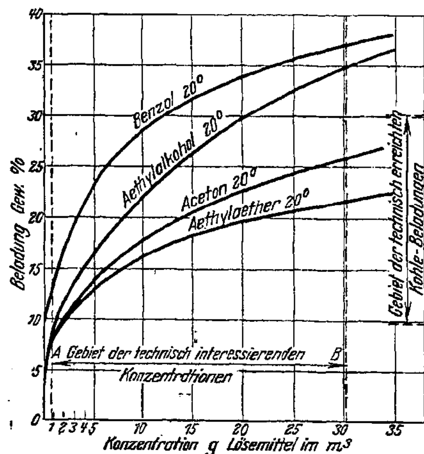


Abb. 143. Adsorptionsisothermen verschiedener Lösungsmittel an T-Kohle der CARBO-NORIT-UNION, Frankfurt a. M.

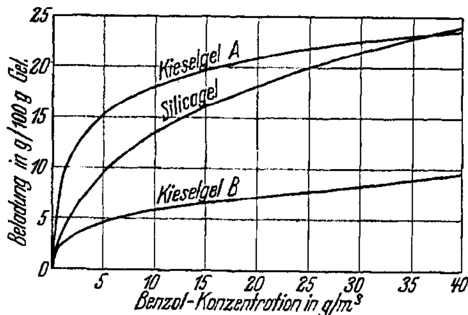


Abb. 144. Adsorptionsthermen von Benzol an verschiedenen Kieselsäuregelen.

[1] Vgl. hierzu die Arbeiten von ZSIGMONDY und BACHMANN, ferner *Kolloid-Ztschr.* ab **1915**.

Luft von verschiedenen Konzentrationen bis zu seiner Sättigung beladen wurde. Die erreichte Beladungshöhe (in *g*/100 *g* Adsorbens) ist zu der jeweiligen Konzentration des Lösungsmitteldampfes in Beziehung gesetzt.

Im doppellogarithmischen Koordinatensystem strecken sich die Adsorptionsisothermen zu geraden Linien, was für die Extrapolation von Vorteil sein kann.

Bei Kieselgelen sind unter den Handelssorten die höchstaktiven Produkte, die sich technisch herstellen lassen, vertreten, während geformte Aktivkohlen noch wesentlich aktiver, als Abb. 143 zeigt, hergestellt werden können. Trotzdem muß man darauf verzichten, da die geringere mechanische Haltbarkeit dieser höchstaktiven Sorten eine wirtschaftliche Verwendung ausschließt.

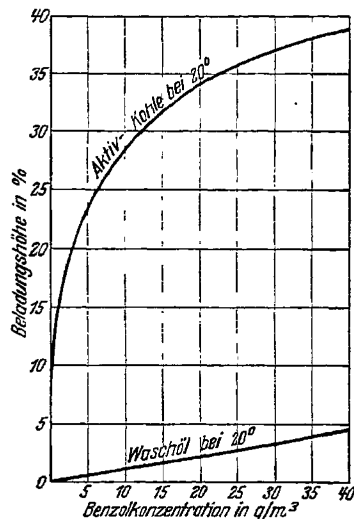


Abb. 145. Vergleich der Beladungscharakteristik eines festen und eines flüssigen Adsorptionsmittels.

Die typischen Unterschiede zwischen flüssigen und festen Adsorptionsmitteln gehen aus der Beladungscharakteristik (Abb. 145) hervor. Es ist hierbei die Beladung von Benzol an Waschöl und in Aktivkohle im gleichen Konzentrationsbereich verglichen. Nimmt z. B. die Konzentration des Benzoldampfes von 30 g/m^3 auf 3 g/m^3 ab, so sinkt die Beladungshöhe des Waschöls von 3,2% auf 0,32%, d. h. auf $^1/_{10}$, die der Aktivkohle (und analog verhält sich jedes Adsorptionsmittel) von 37% auf 20%, d. h. etwa auf die Hälfte. Geht man auf noch geringere Konzentrationen über, z. B. auf 0,3 g/m^3, so zeigt die Aktivkohle immer noch eine Beladung von 11%, während die des Waschöls bereits auf 0,03% sinkt (vgl. auch Berl und Andresz, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 369, 377 [1921]; Berl und Ranis, ebenda **43**, 600 [1930]; Mecklenburg und Kubelka, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 489 [1925]; Edeleanu, *Petroleum* **24**, H. 25 [1928]). Diese vorteilhaften Eigenschaften der festen Adsorptionsmittel im Bereiche niedriger Konzentrationen sind einer der Hauptgründe für die rasche Entwicklung der Adsorptionsverfahren.

Das Aktivkohleverfahren. Schickt man durch einen mit Aktivkohle gefüllten Behälter Gase, die mit Lösungsmitteldämpfen beladen sind, so werden die Dämpfe bereits in der untersten Schicht vollständig verschluckt. Die Zeit bis zur vollständigen Adsorption beträgt nur Bruchteile einer Sekunde. In dem Maße, wie sich die Kohle sättigt, schreitet die Zone, in der die Adsorption stattfindet, vorwärts, bis schließlich ein „Durchbruch" erfolgt, d. h. bis die Dämpfe nicht mehr 100%ig adsorbiert werden. Vom beginnenden Durchbruch an steigt die Austrittsgaskonzentration sehr rasch an. Abb. 146 zeigt das zonenweise Fortschreiten der Beladung. Auf der Abszisse ist die prozentuale Beladung der Kohle, auf der Ordinate die Schichthöhe aufgetragen.

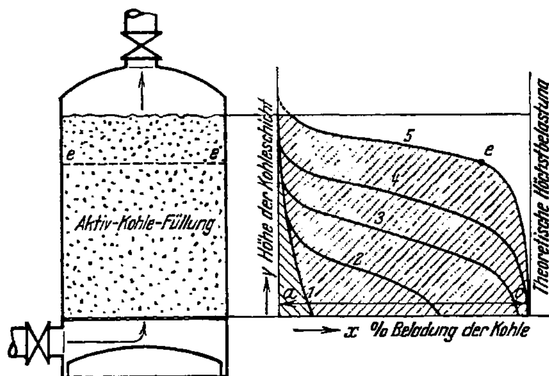


Abb. 146. Das zonenweise Fortschreiten der Beladung von Aktivkohle.

Die Arbeitsweise, flüchtige Lösungsmittel mit Hilfe aktiver Kohle wiederzugewinnen, stammt von *Bayer* und wurde erstmalig in dem *D. R. P.* 310092 [1916] niedergelegt. Das Wesen dieses Patents beruht auf der Beobachtung, daß man die

an Aktivkohle adsorbierten Lösungsmittel durch Ausdämpfen mit Wasserdampf leicht wieder austreiben und dadurch die Kohle regenerieren kann. Dieses Verfahren besitzt gegenüber der Austreibung durch bloßes Erhitzen so viele Vorteile, daß dadurch erst die moderne Entwicklung möglich geworden ist. Das *Bayer*-Verfahren ist späterhin von der CARBO-UNION, Frankfurt a. M., zu der sich die führenden Firmen auf dem Aktivkohlegebiet zusammengeschlossen haben, im großtechnischen Maßstabe weiter entwickelt worden (*D. R. P.* 386 678, 393 865, 398 156, 435 013, 442 359, 453 887, 455 175, 472 804, 481 127, 520 709, 530 891).

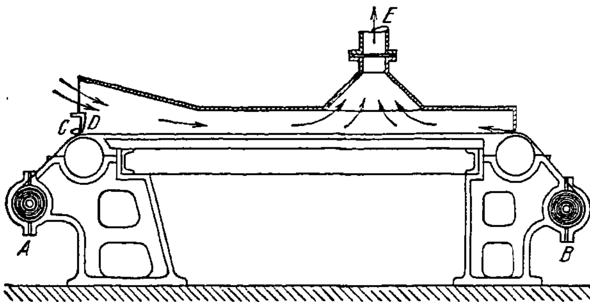


Abb. 147. Schema einer Streichtischkapselung.

Die Arbeitsweise des CARBO-UNION-Verfahrens geht aus den Abb. 147 und 148 hervor. Abb. 147 zeigt die Art, wie die Erfassung der Dämpfe vor sich geht, an dem Beispiel einer Streichmaschine, wie sie zur Herstellung gummierter Tuche verwendet wird. Von der Walze *A* wird das Streichband über den geheizten Tisch nach der Walze *B* gezogen. Das Streichmesser *D* verteilt die bei *C* aufgebrachte Gummilösung in dünner Schicht auf dem vorbeilaufenden Band. Das ganze Streichband ist gekapselt, und die entstehenden Dämpfe werden bei *E* mittels Rohrs *G* der Abb. 148 abgesaugt. Die vordere Arbeitsöffnung und eine Reihe von in der Abbildung nicht gezeichneten seitlichen Klappfenstern sollen die Beaufsichtigung des Streichprozesses erleichtern.

Die bei *E* bzw. *G* mittels des Ventilators G_1 (Abb. 148) abgesaugten Dämpfe gehen durch den mit körniger Aktivkohle gefüllten Adsorber A_1 von unten nach oben, wo das Lösungsmittel adsorbiert wird, während reine Luft entweicht. Nachdem

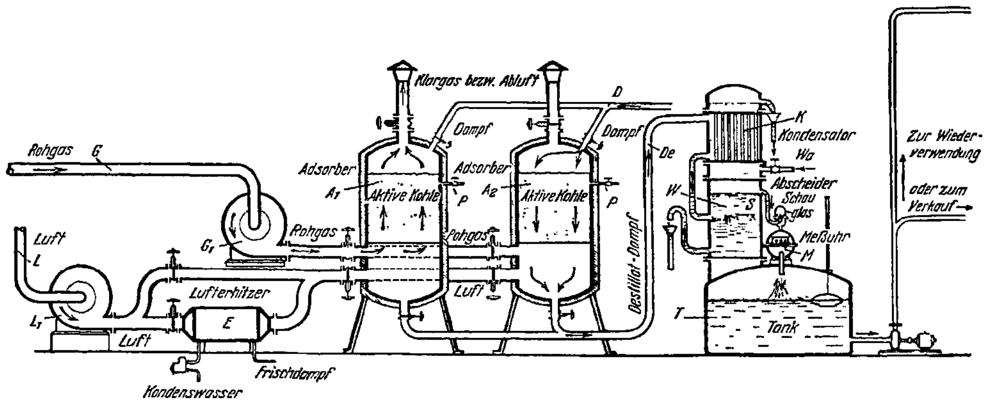


Abb. 148. Schema des CARBO-UNION-Verfahrens (*Bayer*-Verfahren).

der Adsorber A_1 beladen ist, was am einfachsten durch Auftreten von Geruch im Austrittsgas oder durch geeignete Meßinstrumente festgestellt wird, schaltet man die Dämpfe auf den 2. Adsorber A_2 und treibt das in der Kohle des ersten Adsorbers festgehaltene Lösungsmittel durch Ausdämpfen mit gewöhnlichem Sattdampf *D* (z. B. ölfreier Abdampf) in der Richtung von oben nach unten wieder aus. Das austretende Gemisch von Wasserdampf und Lösemitteldampf geht durch *De* in den Kondensator *K*, wird dort verflüssigt und trennt sich im anschließenden Abscheider in Wasser *W* und Benzin. Das Benzin geht über das Schauglas *S* und die Meßuhr *M* in den Vorratstank zur Wiederverwendung. Da die Kohle durch das Ausdämpfen

feucht geworden ist, wird sie durch eine kurze Behandlung mit warmer Luft, die im Erhitzer E erzeugt wird, getrocknet, darauf mit Kaltluft gekühlt und ist alsdann zur erneuten Beladung bereit. Bei wasserlöslichen Lösungsmitteln wird das im Kühler anfallende wässerige Gemisch mit einem Gehalt von 30–40% an Lösungsmitteln einer Rektifizieranlage zur Trennung vom Wasser zugeführt.

Bei der Ausdämpfung wird das adsorbierte Lösungsmittel nicht vollständig aus der Kohle entfernt, sondern es bleibt eine gewisse Restbeladung (vgl. die Fläche a der Abb. 146). Diese Restbeladung wird aus wirtschaftlichen Gründen in der Kohle belassen, da ihre Austreibung zu große Dampfmengen erfordern würde. Sie bleibt ein für allemal in der Kohle und vermindert lediglich etwas die ausnutzbare „Zusatzbeladung", ohne die Ausbeute irgendwie zu beeinflussen.

Andere Arbeitsweisen, z. B. zum Austreiben der adsorbierten Stoffe durch bloßes Erhitzen, haben sich weniger bewährt. Durch die hohen zur Austreibung erforderlichen Temperaturen ließen sich Verluste und Zersetzungen der Lösungsmittel kaum vermeiden. Auch konnte bei ungeschickter Bedienung die Aktivkohle in Brand geraten, was bei dem *Bayer*-Verfahren, bei dem Temperaturen über 120° in der Kohle nicht auftreten, vermieden wird.

Die Temperaturerhöhung beträgt bei der Adsorption, wie REISEMANN in *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 26, H. 5 [1931] an Hand von praktischen Temperaturdiagrammen zeigt, selten mehr als 5–10°.

In einer Kunstseidefabrik wurden mit einer Großanlage folgende Daten ermittelt: Konzentration der Acetondämpfe beim Eintritt in die Aktivkohleanlage 41 g/m^3, beim Austritt 0,08 g/m^3 (im Mittel), Ausbeute $\frac{41-0{,}08}{41} = 99{,}8\%$; Dampfverbrauch 3 kg; Kraftverbrauch 0,16 kWh; Kühlwasserverbrauch 0,05 m^3 von 12° pro kg wiedergewonnenes Lösungsmittel. Die Temperaturerhöhung bei der Adsorption schwankte zwischen 10 und 20°.

In Großanlagen kann zur Verminderung des Dampfbedarfes die Wärme des aus den Adsorbern austretenden Dampfgemisches in Vakuumverdampfern nach dem System der Wärmepumpe zur Erzeugung von Frischdampf ausgenutzt werden. Das Vakuum wird in diesem Falle durch eine vom Hochdruckdampf aus betätigte Strahldüse erzeugt. Es ist auch vorgeschlagen worden, vor der Ausdämpfung die beladene Kohle mit heißer Luft im Kreislauf zu erhitzen, damit in der Kohle beim Ausdämpfen keine Feuchtigkeit niedergeschlagen und so die Trocknung nach dem Ausdämpfen erspart wird. Jedoch empfiehlt sich diese Maßnahme nur bei solchen Lösungsmitteln, die nicht zur Oxydation neigen.



Abb. 149. T-Kohle der *I. G.* (CARBO-NORIT-UNION) (1/2 nat. Größe).

Man hatte früher gefürchtet, daß die Aktivkohle beim Ausdämpfen einer langsamen Wassergasreaktion unterliegen und daß dadurch ein erheblicher Kohleverbrauch auftreten würde. Diese Bedenken stellten sich jedoch als unbegründet heraus. Man hat mit einer Füllung von T-Kohle der CARBO-NORIT-UNION (Abb. 149) bis zu 10000 Ausdämpfungen vorgenommen. Ein gewisser Kohleverschleiß tritt rein mechanisch durch gegenseitigen Abrieb der Körner bei der vielfachen Erwärmung und Abkühlung ein. Außerdem geht im Verlauf von Jahren die Beladungsfähigkeit der Kohle zurück, wenn die Lösungsmitteldämpfe Verunreinigungen in Gestalt von Spuren hochsiedender Stoffe enthalten. Das Zurückgehen der Kohleaktivität ist auf die Ausbeute ohne Einfluß. Es verkürzen sich lediglich die Umschaltzeiten. Der Kohlenersatz beträgt nach praktischen Erfahrungen durchschnittlich 0,5–2 kg/t zurückgewonnenes Produkt. Lediglich bei Anlagen zur Benzolgewinnung aus Leucht- oder Kokereigas steigt der Kohleverbrauch bis auf 1–2 kg pro 100 kg Benzol, da diese Gase immer Stoffe enthalten, die in der Aktivkohle zur Harzabscheidung neigen. In den letzten Jahren hat man Verfahren entwickelt, um erschöpfte Aktivkohle wieder zu reaktivieren, so daß die Kohlekosten vernachlässigbar klein geworden sind.

Das Aktivkohleverfahren wird heute ausschließlich diskontinuierlich, wie aus obiger Beschreibung hervorgeht, betrieben. Es fehlte natürlich nicht an Versuchen, es kontinuierlich umzugestalten, was allerdings erst mit der Erzeugung harter Aktivkohlesorten ermöglicht wurde, die sich bei der starken mechanischen Beanspruchung, welche mit einem kontinuierlichen Verfahren immer verbunden ist, nicht stark abschleifen. Trotzdem konnten sich die kontinuierlichen Verfahren nicht durchsetzen, da die fast immer sehr ungleichmäßige Verdunstung in den meisten Betrieben eine Apparatur verlangt, welche der jeweiligen Spitzenlast angepaßt ist, während diskontinuierlich betriebene Adsorber gewissermaßen als Sammelbehälter wirken und gelegentliche Belastungsspitzen ohne weiteres auffangen können. Da man erst dann ausdämpft, wenn ein Adsorber voll beladen ist, sind gelegentliche Über- und Unterbelastungen auch ohne nennenswerten Einfluß auf die spezifischen Betriebskosten. Dieser Vorteil des diskontinuierlichen Betriebes hat es mit sich gebracht, daß Aktivkohleanlagen auch noch in ganz kleinen Betrieben, wo die Lösungsmittelverluste kaum mehr als 20 RM täglich betragen, noch wirtschaftlich anwendbar sind.

Die Kieselgelverfahren. Die Gele haben mit Aktivkohle die große Oberfläche und die capillare Struktur gemeinsam. Die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Benzoldampf zeigt Abb. 144 für 3 typische Handelsgele. Die Kieselgele *A* und *B* stammen von der *I. G.*, das Silica-Gel von der SILICA GEL CORPORATION, Baltimore. Für die Lösungsmittelrückgewinnung kommen hauptsächlich Silica-Gel und Kieselgel *A* in Betracht, während das Kieselgel *B*, sog. weitporiges Gel, für die Raffination von Ölen und Treibstoffen geeignet ist. Bei höheren Konzentrationen ($> 100\ g/m^3$) adsorbieren alle Gele ziemlich gut. Bei niedrigen Konzentrationen liegt jedoch Aktivkohle günstiger (vgl. Abb. 143). Dieser Vorteil besteht auch dann noch, wenn man auf gleiches Volumen statt auf gleiches Gewicht bezieht (Gele sind schwerer als die Kohle, vgl. S. 503).

Für die Praxis der Rückgewinnung ist eine weitere Eigenschaft der Gele von Bedeutung, die mit ihrer chemischen Struktur aufs engste zusammenhängt. Als Hydroxyde haben alle Gele große Neigung zur Hydratisation. Sie sind hydrophil (wasseranziehend), während Aktivkohle hydrophob (wasserabstoßend) ist. Schüttelt man z. B. ein Gemisch von gepulverter Aktivkohle und Kieselgel mit einem Gemisch von Wasser und Benzol, so wird die Aktivkohle restlos in die Benzolschicht, das Gel restlos in die wässerige Schicht gehen; legt man wassergetränkte Aktivkohle in Benzol, so wird das Wasser ausgetrieben, und das Benzol setzt sich an seine Stelle, während umgekehrt benzolgetränktes Gel in Wasser das Benzol freigibt und sich mit Wasser belädt. Die Hauptanwendungsgebiete der Gele liegen daher auch bei der Trocknung von Gasen, z. B. von Hochofenwinden oder von elektrolytischen Gasen

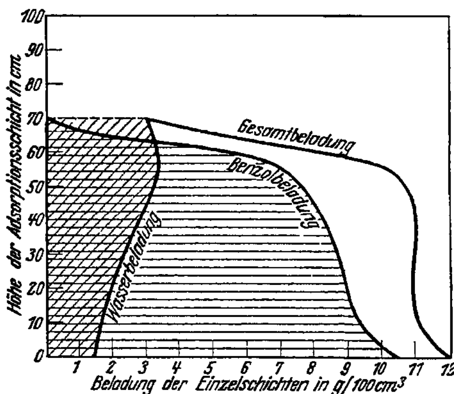


Abb. 150. Beladungsverteilung auf Aktivkohle (T-Kohle) bei der Benzoladsorption aus feuchter Luft.

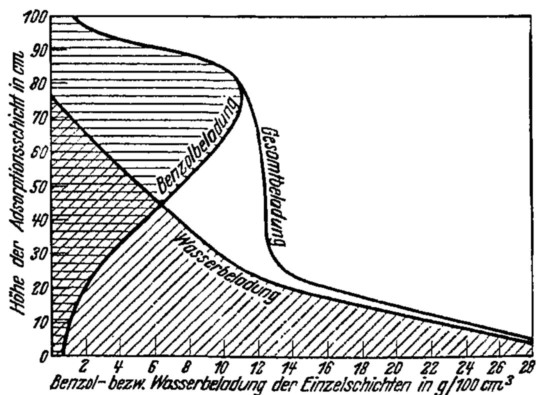


Abb. 151. Beladungsverteilung auf Kieselgel bei der Benzoladsorption aus feuchter Luft.

zum Zwecke der Kompression. Wie sich bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteln der hydrophile Charakter der Gele auswirkt, zeigen die Abb. 150 und 151, in denen die Beladungsverteilung von Benzoldampf und Wasserdampf gegen Aktivkohle (T-Kohle) und Kieselgel (*A*) unter Bedingungen der Praxis gegenübergestellt sind. Beide Adsorptionsmittel wurden in einer Schicht von 1 *m* Höhe angewendet. Temperatur 22°, Benzolkonzentration 10 *g*/*m*³ mit $^2/_3$ relativer Wasserdampfsättigung (wie es dem Durchschnitt unserer Breiten entspricht). Das Lösungsmittel-Luft-Gemisch wurde durch beide Adsorber mit einer Geschwindigkeit von 20 *cm*/sec., bezogen auf den freien Filterquerschnitt, geleitet und die Benzol- und Wasserbeladung des Adsorptionsmittels von 10:10 *cm* bestimmt. Dabei ergab sich folgendes Bild: Bei Aktivkohle (Abb. 150) höchste Benzolbeladung und geringste Wasserbeladung im unteren Teil des Adsorbers; geringste Benzolbeladung und höchste Wasserbeladung im oberen Teil des Adsorbers. Beim Kieselgel *A* (Abb. 151) liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

In der Aktivkohle hat also das Benzol den anfänglich mitadsorbierten Wasserdampf verdrängt, in dem Gel verdrängte das Wasser das adsorbierte Benzol. Da die in beiden Adsorbern insgesamt adsorbierte Benzolmenge gleich war, ergibt sich aus den Abbildungen, daß eine 70 *cm* hohe Kohleschicht ebensogut adsorbiert wie eine 1 *m* hohe Kieselgelschicht. Auf gleiches Gewicht bezogen (Schüttgewicht der Kohle 0,38, von Kieselgel *A* 0,74) wird die Differenz noch größer. Bei Verwendung von Kieselgel an Stelle von Aktivkohle ist also eine größere Füllung nötig, oder bei gleicher Füllung muß öfter umgeschaltet werden. Dies ist auch der Grund, weshalb bei diesem Verfahren die Umschaltvorgänge bereits automatisch durchgeführt werden. Man läßt eine langsam rotierende Nockenwelle in bestimmten Zeitabständen die Umschaltung vornehmen, was zwar eine bequeme, aber wirtschaftlich doch nur bei einigermaßen gleichmäßigem Lösungsmittelanfall befriedigende Lösung ist.

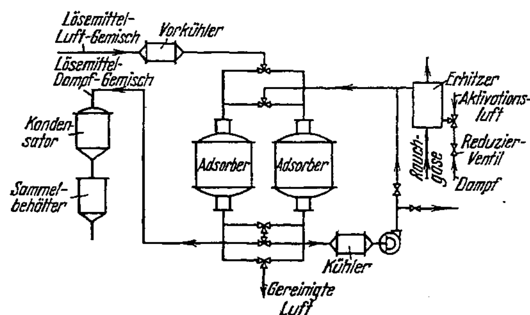


Abb. 152. Schema des Silica-Gel-Verfahrens.

Die Arbeitsweise des Silica-Gel-Verfahrens geht aus dem Schema (Abb. 152) hervor.

Die von den Verdunstungsstellen abgesaugte lösemittelhaltige Luft geht durch einen Vorkühler, durchströmt sodann zwei oder mehrere Adsorber und gibt dort die Lösungsmittel an das Gel ab. Sobald der eine Adsorber beladen ist, wird der zweite eingeschaltet, während der erste durch überhitzten Wasserdampf, der in einem geeigneten Überhitzer erzeugt wird, ausgedämpft wird. Das ausgetriebene Lösemittel-Dampf-Gemisch geht in üblicher Weise in einen Kondensator und von da über den Abscheider zum Sammelbehälter oder zur Rektifizieranlage. Der jeweils ausgedämpfte Adsorber wird mit Heißluft von etwa 250° getrocknet, die in dem Dampfüberhitzer erzeugt werden kann. Anschließend an die Trocknung erfolgt eine Kühlung mit Kaltluft, bis dann erneut eine Adsorptionsperiode stattfindet. Bei größeren Anlagen werden meist 3 Adsorber verwendet, von denen sich jeweils einer in Beladung, einer in Trocknung und einer in Kühlung befindet. Die Ausbeute kann auf 95—97% gebracht werden. Als Betriebskosten werden genannt: 4 *kg* Braunkohle, 4 *kg* Dampf, 100 *l* Wasser und 0,3 *kWh* je *kg* wiedergewonnenes Lösungsmittel. Der Verbrauch an Silica-Gel scheint nicht hoch zu sein. Genaue Zahlen liegen nicht vor. Ein Vorzug ist die völlige Unverbrennlichkeit des Gels der allerdings teilweise aufgehoben wird durch die hohe Trocknungstemperatur mit

der Notwendigkeit eines besonderen, mit Kohlen, Gas oder Öl beheizten Erhitzers, der in Betriebe mit feuergefährlichen Lösungsmitteln wieder ein gewisses Gefahrenmoment hineinbringt. Da nach dem Ausdämpfen hier, wie bei allen festen Adsorptionsmitteln, immer noch eine feste Restbeladung verbleibt, muß bei empfindlichen Lösungsmitteln auch auf die oxydative Beeinflussung dieser Restbeladung beim Trocknungsvorgang Rücksicht genommen werden.

Zur Ausschaltung des störenden Einflusses der Luftfeuchtigkeit hat man vorgeschlagen, die trockene Adsorberaustrittsluft wieder zurück zur Verdunstungsstelle zu führen. Praktische Erfahrungen mit dieser Methode sind bisher nicht bekanntgeworden. Die kontinuierliche Betriebsweise ist auch bei den Silica-Gel-Verfahren versucht worden, doch kam man auch hier schließlich wieder auf die diskontinuierliche zurück.

Literatur: FREUNDLICH, Capillarchemie. Leipzig 1931. — ZSIGMONDI, Kolloidchemie. Leipzig 1928. — KAUSCH, Die aktive Kohle. Halle 1931. — Derselbe, Die Kieselgele und die Bleicherden. Halle 1928. — BURREL, Recovery of Gasolin from Natural Gas. New York 1925. — ROBINSON, The Recovery of Volatile Solvents. New York 1922. — HERZOG, Kunstseide. Berlin 1932. — HOFFERT, Benzole Recovery. London 1931. — MÜNZINGER, Das Kunstleder und seine Herstellung. München 1931. — PIATTI, Dampfdrucke binärer Gemische und ihre Bedeutung für die Absorption flüchtiger Stoffe. Stuttgart 1931. — PIATTI, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel. Berlin 1932. — REISEMANN, Dechema-Monographie III. Verlag Chemie 1931. — Ausführliche Patentliteratur: HEGEL, *Kunststoffe* **10**, 25, 43 [1920]. — SÜVERN, Die künstliche Seide. Berlin 1931. *W. Herbert.*

Wiegold-Metall ist Messing (Bd. **VII**, 488) mit 68% *Cu*, das für zahnärztliche Zwecke statt echten Goldes verwendet wird, aber selbstverständlich viel weniger korrosionswiderstandsfähig ist. *E. H. Schulz.*

Wismut, *Bi*, Atomgewicht 209, ist ein silberweißes, etwas rötliches, glänzendes Metall von großblättrig-krystallinischer Struktur. Das *spez. Gew.* beträgt im festen Zustande 9,82, im flüssigen 10,06; seine Härte liegt über 2 nach der Skala von MOHS. Es ist von so großer Sprödigkeit, daß es sich leicht zerschlagen und pulverisieren läßt. Sein *Schmelzp.* liegt äußerst niedrig, bei 271°, der Siedepunkt nach RUFF und BERGDAHL bei 1490° und nach VAN LIEMPT bei 1506°. Nach KRAFFT (*B.* **36**, 1704 [1903]; **38**, 258 [1905]) beginnt Wismut im Vakuum des Kathodenlichtes bei 268° zu verdampfen und siedet bei 1050°. Die spezifische Wärme beträgt 0,03055, die elektrische Leitfähigkeit 1,3, wenn die des Silbers zu 100 angenommen wird. Wismut dehnt sich beim Erstarren um 3,27% seines Volumens aus, eine Eigenschaft, die es bei der Herstellung von Stereotypplatten wertvoll macht. Die absolute Festigkeit ist pro 1 cm^2 gegossenen Metalls 1315—2630 *kg*, gehämmerten oder gewalzten Metalls 1775—2650 *kg*, für hartgezogenen Draht 2475—5075 *kg*. Von allen bekannten Metallen besitzt das Wismut das geringste Wärmeleitungsvermögen und den stärksten Diamagnetismus.

Atmosphärischen Einflüssen gegenüber ist das Wismut bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich widerstandsfähig, ebenso gegenüber Wasserdampf, der selbst auf glühendes Metall noch wenig Einfluß hat. An der Luft erhitzt, verbrennt das Metall bei Rotglut zu gelbem Wismuttrioxyd, Bi_2O_3. Wasserdampf oxydiert das Metall in geschmolzenem Zustande ebenfalls, wenn auch langsam. In der Spannungsreihe steht das Wismut zwischen dem Kupfer und dem Silber; es nähert sich also bereits den edlen Metallen. Von verdünnten Säuren wird Wismut nicht angegriffen, ebenso nicht von kalter *konz.* Schwefelsäure und Salzsäure. Von diesen Säuren wird es in der Kälte nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln gelöst. Heiße *konz.* Schwefelsäure löst das Metall zu Wismutsulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, heiße *konz.* Salzsäure greift Wismut nur wenig an, Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Stickoxyd. Mit feuchtem Chlor verbindet es sich unter Feuererscheinung, mit Jod, Schwefel nur beim Zusammenschmelzen. Mit Stickstoff reagiert es nicht, mit Phosphor nur schwer; mit Arsen, Antimon sowie zahlreichen Metallen bildet Wismut beim Schmelzen leicht Legierungen.

In den meisten seiner Verbindungen ist das Wismut als 3wertiges Kation enthalten. Das Wismution bildet mit Hydroxyl eine äußerst schwache Base, was zur

Folge hat, daß die Erscheinung der Hydrolyse bei den Wismutsalzen derart scharf ausgeprägt ist, daß sie direkt als analytisches Kennzeichen dienen kann, indem die bei der Hydrolyse entstehenden basischen Verbindungen in Wasser so schwer löslich sind, daß die Wismutsalze durch bloßes Verdünnen mit Wasser gefällt werden. Im Gegensatz zum Antimon lösen sich die so entstehenden Salze nicht in Weinsäure. Aus den Lösungen seiner Salze wird Wismut als Metall durch Zink, Mangan, Nickel, Eisen, Zinn, Kupfer, Cadmium und Blei sowie durch die Alkali- und Erdalkalimetalle gefällt.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des im allgemeinen sehr rein in den Handel kommenden Wismuts sind Kupfer, Blei, Arsen, Eisen, Schwefel und Silber.

Geschichtliches. Der Name Wismut ist nach den Angaben in MATHESIUS' Bergpostill deutschen Ursprungs. MATHESIUS gibt hierfür folgende Erklärung: „Es haltens etliche darfür / weil Wismut seine blüt / vnd mancherley farben hat / wenn es in zechen aufschlegt / vnd sihet weiss / braun / rot / gesprenglich durch einander / es habens die alten bergleut wissmut genenet / das es blüet wie ein schöne Wisen / darauf allerley farb blumen stehen / denn erstlich hat man nur die wismatblüet kenet / darnach hat man es auch lernen schmeltzen / ." Den alten Griechen und Römern war das Wismut, ebenfalls nach MATHESIUS, nicht bekannt; denn in demselben Bergpostill, 9. Predigt, 1578, schreibt er hierüber „. . . denn die alten Grecken vnd Römer haben nichts von Wismut gewist".

Trotzdem nun schon Wismut um das Jahr 1450 von BASILIUS VALENTINUS als metallischer Körper erklärt wurde, PARACELSUS das Wissemat zu den Halbmetallen rechnete, AGRICOLA das bisemutum ebenfalls für ein Halbmetall erklärte und MATHESIUS das Plumbum cinerum, das Aschblei, das man als Nebenprodukt in Form von Körnern beim Rösten von Kobalterzen in der Asche fand, ebenfalls als ein Metall ansah, finden wir noch im 17. Jahrhundert bei LIBAVIUS eine Verwechslung dieses Metalls mit Antimon, und LEMERY behauptete noch 1698, daß das Wismut in England durch Schmelzen von unreinem Zinn mit Weinsäure und Salz künstlich hergestellt würde. Erst 1739 wurde das Metall von POTT nochmals erneut als ein Metall erklärt und seine wichtigsten Reaktionen 1784 von TOBERN BERGMANN genauer beschrieben. Ausführlichere Arbeiten über das Wismut wurden dann noch von BERZELIUS verfaßt, während unter den Arbeiten neuerer Forscher die von FREMY und SCHNEIDER zu erwähnen sind.

Vorkommen. Das Wismut kommt in der Natur als gediegenes Wismut, als Oxyd und als Schwefelerz vor.

Gediegenes Wismut, das hexagonal krystallisiert, findet sich bisweilen von außerordentlicher Reinheit, besonders gern auf Kobalt- und Silbererzgängen im Granit, Gneis und Glimmerschiefer, sowie im Übergangs- und Kupferschiefergebirge, u. zw. in Europa im sächsischen Erzgebirge, bei Schneeberg, Johanngeorgenstadt, Schwarzenberg, Altenberg und Zinnwald, in Böhmen, Norwegen, Schweden und Cornwall. Außerhalb Europas vorwiegend in Südamerika und hier speziell in Bolivien, sowie in Australien auf Tasmania, Queensland und Neusüdwales.

Das wichtigste Wismuterz ist der Wismutglanz, Bi_2S_3, auch Bismutin genannt, mit 81,2% Bi und 18,8% S, ein nach Aussehen und Spaltbarkeit dem Antimonglanz täuschend ähnliches Mineral von bleigrauer bis zinnweißer Farbe. Es findet sich besonders auf den Zinnerzgängen des sächsich-böhmischen Erzgebirges, in Cornwall, Neusüdwales und Queensland sowie auf den Silber-Zinn-Wismut-Gängen der bolivianischen Hochfläche und auf den Kontaktlagerstätten des Banats.

Neben diesem Erz kommt für die Gewinnung des Wismuts aus Erzen noch der Wismutocker oder Bismit, Bi_2O_3, mit 89,6 % Bi in Betracht. Man findet dieses Erz mit Eisen, Kupfer und Arsen verunreinigt vornehmlich im sächsischen Erzgebirge bei Johanngeorgenstadt, Joachimsthal und Schneeberg sowie in Südamerika an manchen Orten in Bolivien.

Von vollständig nebensächlicher Bedeutung für die Gewinnung des Wismuts und nur von Interesse für den Geologen sind dann noch die Vorkommen des Wismuts in Verbindung mit Kupfer, Selen und Tellur als Wismut-Kupferblende, Wittichenit, Cu_3BiS_3, Selenwismutglanz, Bi_2Se_3, und Tetradymit, Bi_2Te_3, und der in Frankreich, Amerika und Australien vorkommende Wismutspat. Dagegen spielen wismuthaltige Abfallprodukte aus Hüttenbetrieben, wie wismuthaltige Glätte vom Treibprozeß und deren Anreicherungsprodukte, weiter Raffinierschlacken von der Feinsilberarbeit, wismuthaltige Kobalt- und Arsenspeisen sowie Abfälle, d. h. mißratene und durch Verunreinigungen unbrauchbar gewordene Wismutpräparate aus der Fabrikation reiner Wismutsalze, ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Wismuts.

Der größte Teil aller Wismuterze kommt z. Z. aus Südamerika, wo Bolivien als Hauptproduzent seit über 50 Jahren den Wismutmarkt der Welt beherrscht. Die in Bolivien vorkommenden Wismutmineralien sind als primäre Erze der Wismutglanz, Bi_2S_3, mit 81,2% *Bi* neben gediegenem Wismut, als sekundäre Wismutmineralien Wismutocker mit 89,66% *Bi*. Von untergeordneter Bedeutung sind die Vorkommen von Wismutspat und wismuthaltigen Fahlerzen. Die Vorkommen des Wismuts fallen örtlich mit denen des Zinns und Wolframs zusammen. Im Norden Boliviens liegen die Wismut führenden Gänge im Bereich der Quarzmonzonitbatholithen, entweder im Eruptiv selbst oder im engeren Kontakthof. Im Süden sind die Lagerstätten an saure Vulkanite gebunden, die als Lakkolithen oder Gänge vorkommen. Aus der großen Zahl der Lagerstätten sind als die wichtigsten zu bezeichnen: Hucumarini, Carmen-Aurora, Unica-Llallagua, San Pedro, Livichuco, Tasna, Chorolque und Esmorca. Erze, die hier weniger als 2% *Bi* enthalten, gelten, besonders wenn sie mit Zinn- und Wolframerzen mit ungefähr demselben *spez. Gew.* verwachsen sind, als unbauwürdig (nach F. AHLFELD, *Metall u. Erz* **1927**, 353).

Von geringerer Bedeutung in Südamerika sind die Vorkommen in Peru, desgleichen Mexico. In Peru ist der Hauptfundort die vom Wismuttrust kontrollierte San-Gregorio-Mine im Bezirke von Cerrede-Pasco. Die Erze enthalten hier nur 1–2% *Bi*. In Mexico sind im Distrikt von Cosala die bedeutendsten Vorkommen die in den Wismut-King-Minen bei Sinaloa und die Mariposagrube. Bei Sonora in der Nähe von Arizpe soll eine Wismut, Kupfer, Silber und Gold führende Ader von 20 Fuß Stärke liegen (*Mineral Industry* **1911**, 101). Weitere Vorkommen liegen in dem Distrikt von Cananea. In Südamerika sind dann weiter noch Wismutvorkommen in Brasilien und Chile zu erwähnen. In Chile findet man bei Potrero Grande ein Chilenit genanntes Mineral, das aus einer Silber-Wismut-Legierung bestehen soll (*Mineral Industry* **1913**).

Neben Bolivien ist das wichtigste Produktionsland für Wismut Australien und vorzüglich Tasmanien, Queensland und Neusüdwales. In Tasmanien ist unter anderem ein Wismut-Zinn-Wolfram-Vorkommen in der Shepherd- und Murphygrube zu erwähnen, im Bezirk Moina, wo sehr komplexe, auch Pyrit, Magnetit und Molybdenit führende Erze gefördert werden. Aus den Erzen wird (nach *Metall u. Erz* **1913**, 883) durch mechanische Aufbereitung an der Grube ein Konzentrat mit gleichem Gehalt an Zinn, Wolfram und Wismut gewonnen, aus dem nachher durch Magnetscheider zunächst Magnetit, dann Wolframit ausgezogen wird. Als Verkaufsprodukte resultieren Wolframkonzentrate und gemischte Zinn-Wismut-Konzentrate. In Queensland kommt Wismut zusammen mit Wolfram und Zinn vor. Die Erze enthalten im Durchschnitt 5–8% Wismut. Besonders zu erwähnen sind hier die Glennminen in Nord-Queensland, wo ein bedeutendes Vorkommen von Wismutcarbonaterzen die ursprüngliche Förderung von Wolframerzen verdrängt hat. Die Erze selbst enthalten 2—7% metallisches Wismut.

In Neusüdwales, wo die Erze vielfach zusammen mit Molybdänglanz vorkommen, enthalten sie 0,5–5% *Bi*. Besonders zu erwähnende Vorkommen sind hier die der Deep-Water-Mine, wo das Erz zusammen mit Wolfram wie in Queensland vorkommt, weiter die Vorkommen bei Whipstick, Shafer und Robertson (*Mineral Industry* **1911**, 102). Die australischen Erze werden aufbereitet nach England verschifft, wo sie von der Firma JOHNSON, MATTHEY & CO. verhüttet werden.

In den Vereinigten Staaten wird Wismut als Nebenprodukt zusammen mit Bleierzen in Colorado gefördert und in den Werken der U. S. SMELTING, REFINING & MINING CO. zu Graselli Ind. und der AMERIC. SMELTING & REFINING CO., Omaha Neb., bei der elektrolytischen Raffination des Bleis gewonnen.

In Canada sind Wismutvorkommen am Stewart River, Montreal River, bei New Roß sowie am Kewagamasee, bei Quebec und in der Nähe von Lyndock Clarendem in Ontario bekannt (*Mineral Industry* **1913**, 60).

In Europa wird das meiste Wismut im sächsisch-böhmischen Erzgebirge gewonnen, wo es in gediegenem Zustande mit Blei und Silber bei Annaberg und Johanngeorgenstadt, sowie in den Kobaltgängen bei Schneeberg vorkommt. Die hier gewonnenen Erze werden in den Blaufarbwerken von Oberschlema, dem Haupt-

wismutproduzenten des Kontinents, verarbeitet. Über diese Wismutvorkommen macht E. KUDIELKA in Nr. 13 der montanistischen Rundschau (X. Jg. 1918) folgende bemerkenswerte Angaben:

Wismuthaltige Quarzgänge werden heute bei Johanngeorgenstadt auf dem Fastenberge abgebaut, die dort stellenweise sehr mächtig werden. Die metallischen Erze finden sich oben, die ockrigen unten. Von besonderer Bedeutung sind hier der Gottes-Segen-Gang und der Hohen-Neujahr-Gang. Von tschechischer Seite aus hat man bei Breitenbach einen Stollen in Betrieb, durch den die Johanngeorgenstädter kobalthaltigen Wismutgänge erschlossen werden. Östlich von Breitenbach liegt die Anna-Michaelis-Zeche, die von 1884 an zu fördern begann, aber 1895 den Betrieb aufgab. 13000 *kg* metallisches Wismut wurden während dieser Zeit hier gewonnen. Seit 1917 wird wieder gefördert. Der Annagang führt bei 10 *cm* Mächtigkeit gediegenes Wismut, Wismutglanz und Wismutocker. Die Wismuterze des Annaganges haben durchschnittlich 2,5% *Bi*, stellenweise sogar 28% *Bi*. Weitere Vorkommen bilden dann hier die an der Straße von Johanngeorgenstadt nach Gottesgab und Joachimsthal in den Gängen der Gottes-Segen-Zeche auftretenden Wismut-Kobalt-Silber-Erze, deren Wismutgehalt in der Höhe jedoch nicht dem des Annaganges zu entsprechen scheint.

Für die Gewinnung des Wismuts von untergeordneter Bedeutung sind dann noch die Wismutvorkommen in Ungarn, Norwegen und Frankreich. Größeres Interesse dürfte dagegen ein Vorkommen auf dem Balkan beanspruchen können, worüber H. ED. KEPLER in *Metall u. Erz* **1918**, 318, berichtet. Ferner wird Wismut produziert in Spanien und China.

Wismutproben und analytische Bestimmung des Wismuts.

Die Wismutproben auf trockenem Wege sind nach SCHIFFNER ungenau und finden deshalb kaum noch Anwendung. Die Proben auf nassem Wege sind, je nachdem man es mit reinen oder unreinen Erzen zu tun hat, einfach oder umständlich und zeitraubend, geben aber genaue Ergebnisse.

Bei reinen kupfer-, blei-, arsen-, zinn- und antimonfreien Erzen löst man das Erz in Salzsäure (1,13) oder Salpetersäure (1,2) und gießt die Lösung nach dem Abfiltrieren und teilweisen Abstumpfen der Säure mit Natronlauge, wobei die Flüssigkeit aber doch noch stark sauer bleiben soll, in mindestens die 5fache Menge kaltes Wasser. Das Wismut fällt als basisches Oxychlorid ($BiOCl$) oder -nitrat ($BiONO_3$) rein weiß aus. Enthielt das Erz Eisen, welches mit in Lösung ging und zum Teil mechanisch mitgefällt wurde, dann ist der Niederschlag gelb bis braun gefärbt. Man löst ihn dann nochmals in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt nochmals. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlags wird er durch Schmelzen mit der 5—6fachen Menge Cyankalium in einem Tiegel im Muffelofen, dessen Temperatur ziemlich hoch gehalten wird, zu metallischem Wismut reduziert. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt mit heißem Wasser aufgeweicht, gereinigt, getrocknet und gewogen.

Erze, die viel Verunreinigungen enthalten, schließt man mit Salpetersäure oder Königswasser oder durch Schmelzen mit Soda und Schwefel auf, führt die gelösten Metalle in Chloride über, fällt Blei, Kupfer, Wismut, Arsen, Zinn und Antimon mit Schwefelwasserstoff und behandelt diese Sulfide zwecks Trennung mit Schwefelnatrium, wobei Arsen, Antimon und Zinnsulfide in Lösung gehen. Enthielten die Erze kein Kupfer und Silber, so röstet man den getrockneten Rückstand vorsichtig in einem Porzellantiegel und schmilzt unter Zusatz von Cyankalium bei möglichst hoher Temperatur. Blei und Wismut vereinigen sich zu Metallkügelchen, die man nach dem Reinigen, Trocknen und Veraschen des Filters wiegt. Bei Gegenwart von Kupfer und Silber trennt man diese Metalle von Blei und Wismut durch Versetzen der vorher mit Kaliumcarbonat in geringem Überschuß neutralisierten Chloridlösung mit Cyankalium bis zum Verschwinden der blauen Kupferfärbung. Die kupfer- und silberfreien Oxycarbonate des Bleis und Wismuts filtriert man ab und verschmilzt sie mit Cyankalium auf Metall, wie vorher beschrieben. Zur Trennung des Bleis von Wismut löst man die erhaltenen Reguli in Salpetersäure, dampft mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit 8—10 cm^3 Salzsäure (1,12) auf, fügt 20—30 Tropfen Schwefelsäure hinzu und versetzt mit absolutem Alkohol im Überschuß. Wismut geht in Lösung, und Blei wird als Sulfat abfiltriert, mit Cyankalium im Porzellantiegel reduzierend verschmolzen, als Blei gewogen und dieses Gewicht von dem des Königs abgezogen. Aus der Differenz der beiden Gewichte ergibt sich der Wismutgehalt. Um bei dieser Arbeitsweise das Ausfallen von basischem Wismutsulfat zu verhindern, ist darauf zu achten, daß genügend Säure vorhanden ist und eine größere Verdünnung vermieden wird. Die Probe ist nach SCHIFFNER bei sorgfältiger Ausführung äußerst genau.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Wismuts. Gewichtsanalytisch wird das Wismut vorzüglich als Wismutoxyd Bi_2O_3 oder als Oxychlorid bestimmt, daneben ab und zu als Sulfat. Die Bestimmung als Oxyd geschieht aus einer nur Wismut enthaltenden salzsauren Lösung durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und Versetzen mit Ammoniumcarbonat in geringem Überschuß. Es fällt basisches Wismutcarbonat aus, welches nach dem Kochen und Abfiltrieren, Veraschen des Filters und Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen Wismutoxyd ergibt. Schwefelsäure und Salzsäure dürfen nicht zugegen sein, da sonst basisches Wismutsulfat oder Wismutoxychlorid ausfallen würden, die durch Glühen nicht in Oxyd überzuführen sind. Die Fällung als Oxychlorid geschieht aus einer schwach salpetersauren Lösung, der man einige Tropfen Salzsäure oder etwas Chlorammonium und viel Wasser zusetzt; Wismutoxychlorid fällt aus und wird auf einem bei 100° getrockneten Filter bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Elektrolytische Bestimmung. Von den zahlreichen und verschiedenen Verfahren zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuts sind die wenigsten wirklich praktisch brauchbar. L. MOSER (Die chem. Analyse, Bd. X, Bestimmungsmethoden des Wismuts, Stuttgart 1909, S. 69 ff.) empfiehlt von den Methoden mit ruhendem Elektrolyten das Verfahren von BRUNK, weiter das von KAMMERER und VORTMANN. Von den elektrolytischen Schnellmethoden mit bewegtem Elektrolyten werden die Verfahren mit Beobachtung des Kathodenpotentials von SAND und FISCHER (*Ztschr. analyt. Chem.* 50, 422 [1911]) als brauchbar bezeichnet. Neuere Arbeiten haben meist die elektrolytischen Schnellmethoden dieser Forscher zur Grundlage. Nach K. SEEL (ebenda 37, 541 [1924]) kommen bei den erwähnten Verfahren aber Elektrolyte von so mannigfacher Zusammensetzung und großem Chemikalienverbrauch zur Anwendung, daß sie kaum in den Rahmen eines für die Praxis geeigneten Analysenganges passen. Versuche des Genannten zur Bestimmung des Wismuts allein als auch speziell zur Trennung des Wismuts von Blei haben ergeben, daß die Schnellelektrolyse einer Wismutnitratlösung unter Zusatz von Traubenzucker bei einer Temperatur der Lösung von 60–70° Gewähr für größte Genauigkeit in der Bestimmung des Metalles bietet und gleichzeitig eine schnelle und sichere Wismut-Blei-Trennung ermöglicht. Zwecks näherer Einzelheiten sei auf die Arbeit des oben Genannten: „Die Bestimmung des Wismuts durch Schnellelektrolyse und ihre Anwendung bei der Analyse von Wismuterzen und Produkten" verwiesen, weiter auf die „Ausgewählten Methoden für Schiedsanalysen im II. Teil der Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der GES. DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE".

Gewinnung des Wismuts. Die Hauptausgangsprodukte der Wismutgewinnung bilden das gediegene Wismut, der Wismutocker (Bi_2O_3) und der Wismutglanz (Bi_2S_3), daneben wismuthaltige Hüttenprodukte, wie Glätte vom Treibprozeß, Raffinierschlacken von der Feinsilberarbeit u. dgl. m. Bei der Gewinnung des Wismuts können zunächst 2 Verarbeitungsstufen unterschieden werden, u. zw.:

I. die Gewinnung von Rohwismut, also verunreinigtem Wismut, und

II. die Gewinnung von Wismutraffinat, von gereinigtem Wismut.

Entsprechend dem Vorkommen des Wismuts und den bei der Gewinnung als Ausgangsprodukt dienenden Materialien unterscheiden wir weiter hieran anschließend die Gewinnung des Wismuts: 1. aus Erzen, 2. aus Hüttenprodukten.

Für beide Ausgangsmaterialien kommen ferner in Betracht die Verarbeitung der Erze und Hüttenprodukte: *a)* auf trockenem Wege, *b)* auf nassem Wege.

Auf trockenem Wege gelangen hauptsächlich gediegenes Wismut, Wismutglanz, Wismutoxyde und Wismutsalze zur Verarbeitung, während die wismuthaltigen Hüttenprodukte neben einer vorbereitenden Arbeit auf trockenem Wege den nassen Weg der Verarbeitung nehmen.

Gewinnung von Rohwismut auf trockenem Wege.

Diese Gewinnungsart des Metalls erfolgt entweder durch Seigern, durch eine Reduktionsarbeit oder die sog. Niederschlagsarbeit.

Seigerarbeit. Das älteste und einfachste Verfahren der Gewinnung von Wismut bestand in einer einfachen Ausseigerung der gediegenes Wismut enthaltenden Erze, entweder in schräg liegenden Muffeln oder – wie in Sachsen und Böhmen – in einfachen gußeisernen Röhren, die von außen befeuert wurden. Auch einfache Tiegel kamen vielfach zur Anwendung. Diese Gewinnungsweise des Wismuts hat man heute ziemlich ganz verlassen; denn einmal sind Brennstoff- und Arbeitsaufwand hoch, und zweitens erhält man neben einem zwar verhältnismäßig reinen Wismut stets einen stark wismuthaltigen Rückstand mit 4—6% *Bi*, der stets eine nochmalige Behandlung zwecks Gewinnung des Wismuts erforderlich macht.

Reduktionsarbeit. Die Gewinnung des Wismuts aus oxydischen Erzen und ebensolchen Hüttenprodukten durch Verschmelzen dieser Materialien mit Kohle in geeigneten Öfen ist heute der gangbarste Weg der Wismutgewinnung. Hierzu eignen sich selbstverständlich auch abgeröstete Schwefelwismuterze sowie Wismutoxychlorid, welches man durch Behandlung mit Kalk oder Soda zwecks Bindung des Chlors an Calcium oder Natrium von diesem befreit hat.

Der Reduktionsprozeß selbst wird in Tiegeln oder in Flammöfen vorgenommen. Bei der Durchführung der Schmelzarbeit hat man nach BORCHERS vor allem auf eine leichtschmelzbare Schlacke hinzuarbeiten, deren Silicierungsstufe zwischen Singulo- und Bisilicat, u. zw. möglichst in der Nähe des letzteren, liegen soll und der man eben zur Erzielung der Leichtflüssigkeit neben Eisenoxyd und Kalk Soda

als Base zufügt. Schwerschmelzbare Schlacken sind vor allem deshalb zu vermeiden, weil infolge ihres hohen Temperaturbedarfs Verdampfung des leichtflüchtigen Wismuts eintreten würde.

Die bei den Tiegelöfen zur Verwendung kommenden Tiegel stellt man am vorteilhaftesten aus einem scharfgebrannten Ton mit 60—70% SiO_2 her, den man vor dem Formen mit etwa 20—26% frischem Ton und etwas Graphit oder Holzkohle als Bindemitteln mischt. Die Anwendung teurer Graphittiegel ist nicht zu empfehlen, da die leichtflüssige basische Schlacke den Tiegel derart angreift, daß er nach einmaliger Verwendung unbrauchbar ist. Die Größe der Tiegel beträgt nach BORCHERS am vorteilhaftesten 25—30 *cm* Höhe bei einem oberen Durchmesser von 38 *cm*. Beim Bau der Tiegelöfen hat man, auch nach BORCHERS, besonders darauf zu achten, daß das Brennmaterial nicht in direkte Berührung mit dem Tiegel kommt, daß dieses also nicht um die Tiegel geschichtet wird.

Ein aus 6 Kammern bestehender Ringofen mit Generatorfeuerung, wie er von BORCHERS in der *Mineral Industry* **1900**, 58, mitgeteilt wurde, hat sich in der Praxis gut bewährt.

Führt man den Reduktionsprozeß im Flammofen aus, dann hat man vor allem mit dem Umstande zu rechnen, daß das Wismut im geschmolzenen Zustande durch

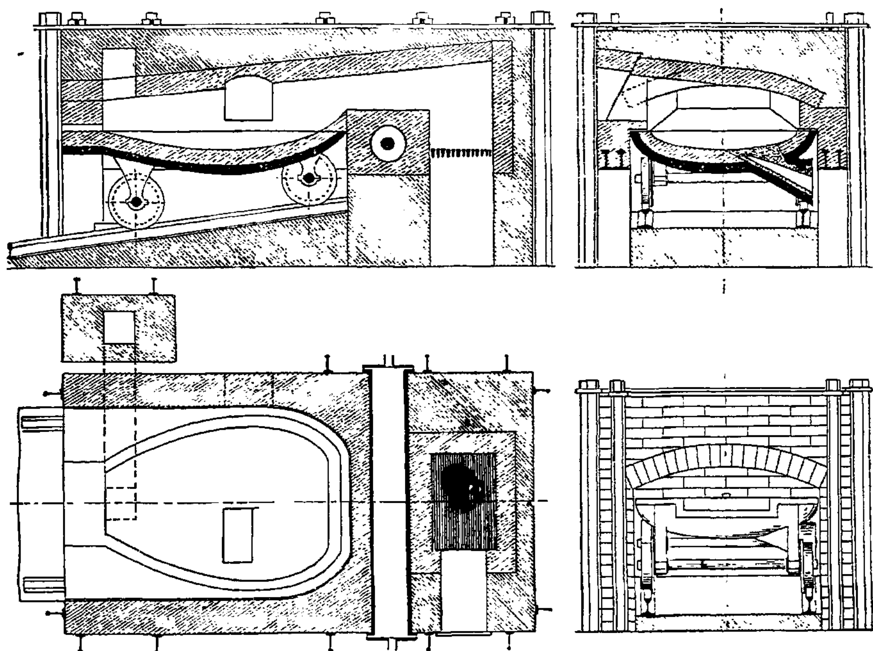
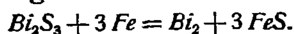


Abb. 153. BORCHERS' Flammofen mit ausfahrbarem Herd.

die feinsten Mauerfugen durchsickert, wodurch viel Metall verlorengeht, das beim Abbruch des Ofens nur mühsam wiedergewonnen wird. Da, wie beim Tiegelofen bereits erwähnt wurde, das Herdfutter durch die alkalischen Zuschläge stark angefressen wird, empfiehlt es sich, den Herd von der Feuerbrücke und vom Fuchs durch Luft- oder Wasserkammern zu trennen. Um den Übelstand des Durchsickerns und Vollsaugens des Herdes nach Möglichkeit zu umgehen, hat BORCHERS einen Flammofen mit ausfahrbarem Herde konstruiert, der aus starkem Eisenblech besteht, das mit einem einen halben Stein starken Schamottefutter ausgekleidet ist. Diese Konstruktion ermöglicht eine schnelle Reparatur des Herdes ohne Beschädigung des übrigen Mauerwerks und gleichzeitig ein überaus schnelles Auswechseln des Herdes ohne große Betriebsunterbrechungen. Aus der Abb. 153 ist die Anordnung dieser Öfen ersichtlich.

Niederschlagsarbeit. Schwefelwismuterze können auch direkt ohne Abröstung auf metallisches Wismut verschmolzen werden, u. zw. nach dem Niederschlagsverfahren durch Bindung des Schwefels an metallisches Eisen nach der Gleichung:



$$Bi_2S_3 + 3\,Fe = Bi_2 + 3\,FeS.$$

Das Verfahren kann gleichfalls im Tiegel- oder Flammofen ausgeführt werden. Bei diesem Verfahren gehen die im Erz eventuell enthaltenen Kupfermengen zum größten Teil in den sich bildenden Stein. Die Schlacke hält man bei diesem Verfahren schwach basisch, besonders wenn Metalle vorhanden sind, die, wie erwähnt, in einen Stein übergeführt werden sollen. Das Verfahren hat den Nachteil, daß das entstehende Schwefeleisen das Herdfutter stark angreift, wodurch der Schmelzbetrieb teuer wird. Es dürfte aus diesem Grunde kaum ausgeführt werden.

Gewinnung des Rohwismuts auf nassem Wege.

Der Behandlung auf nassem Wege werden meistens ärmere oxydische Erze und saure Erze unterworfen, sowie Hüttenerzeugnisse, wie Blei-Wismutglätte und Wismutlegierungen. Die nasse Verarbeitung dieser Erze ist in den meisten Fällen noch als eine Anreicherungsarbeit zu betrachten, an die sich gewöhnlich die vorerwähnte Reduktionsarbeit zur Gewinnung des Rohwismuts schließt.

Die bei der Naßbehandlung zur Anwendung kommende Säure ist meistens Salzsäure. Aus den Lösungen wird das Wismut dann entweder durch metallisches Eisen als Metall niedergeschlagen und dann im Graphittiegel unter einer Kohlendecke verschmolzen, oder man läßt die Lösung in Wasser fließen, wodurch das Wismutchlorid hydrolytisch zerfällt in Wismutoxychlorid und Salzsäure: $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$. Um hierbei möglichst vollständige Fällung des Wismuts zu erzielen, stumpft man einen Teil der Salzsäure mit Soda bzw. Kalk ab. Das durch Abfiltrieren gewonnene Wismutoxychlorid wird durch einen einfachen Reduktionsprozeß auf Metall verarbeitet.

Die Zinnerze von Altenberg werden zur Entfernung von Schwefel und Antimon zunächst geröstet und das heiße Röstgut in einen mit Salzsäure gefüllten Trog gebracht, wodurch das Wismut gelöst wird. Die Lösung wird alsdann in einen zweiten mit Wasser gefüllten Trog gegossen, in welchem das Wismut, wie oben beschrieben, als Wismutoxychlorid ausfällt. Der Niederschlag wird, falls er rein ist, d. h. frei von Eisen, gut ausgewaschen, getrocknet und im Graphittiegel mit Kalk und Holzkohle auf Metall verschmolzen. Ist der Niederschlag durch Eisen gelb gefärbt, dann wird er nochmals in Salzsäure gelöst und derselben Behandlung unterworfen.

Von den Hüttenerzeugnissen kommen neben Zinn-Blei- und Blei-Wismut-Legierungen vor allem die Wismutglätte und wismuthaltige Bleiglätte, wie sie beim Abtreiben von Wismut-Blei-Silber-Legierungen entfällt, für die Naßgewinnung des Wismuts in Frage.

Wismuthaltige Glätte und Herde, die beim Treibprozeß des Silbers in der bekannten Art gewonnen werden (s. Bd. **IX**, 452) und im Durchschnitt 5—20% *Bi* enthalten, werden in Pochwerken fein zerkleinert und alsdann in Steintrögen einer Behandlung mit Salzsäure in der Wärme unter Rühren unterworfen. In Freiberg setzt man nach SCHNABEL zu 50 *kg* Glätte 65—70 *kg* Salzsäure und 10 *kg* Wasser. Nach 6—7^h ist alles Wismut und ein geringer Teil Blei gelöst. Der Lösung setzt man alsdann so lange Wasser zu, bis eine geringe Trübung eintritt. Alsdann läßt man die Flüssigkeit absitzen, entfernt sie auf geeignete Weise — mittels Heber od. dgl. — aus dem Bottich in einen zweiten Bottich, in welchem so viel Wasser enthalten ist, daß das gesamte Wismutchlorid als Oxychlorid niedergeschlagen wird. Ist der Wismutniederschlag noch durch Blei verunreinigt, dann wird er nochmals in Salzsäure gelöst und wiederum mit Wasser gefällt. Der zuletzt bleibende Niederschlag von reinem Oxychlorid wird abfiltriert, getrocknet und entweder durch Reduktionsarbeit auf Wismut verarbeitet oder bei der Raffination des Rohwismuts zugeschlagen.

In den Vereinigten Staaten wird aus den Schlämmen, die bei der Herstellung von Elektrolytblei nach BETT (Bd. **II**, 460) anfallen, Wismut gewonnen. Die Schlämme werden mit Soda oder Natriumsulfat und Soda und Holzkohle geschmolzen und das Rohprodukt durch Elektrolyse (s. S. 512) raffiniert.

Raffination des Rohwismuts.

Das nach dem einen oder andern der vorbeschriebenen Arbeitswege erhaltene Rohwismut ist je nach den vorhandenen Begleitmineralien der Wismuterze durch diese mehr oder weniger stark verunreinigt. Die wichtigsten dieser Verunreinigungen sind Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Kupfer und Schwefel, daneben noch die Edelmetalle Silber und Gold. Die Reinigung des Wismuts kann entweder auf trockenem Wege durch ein einfaches Ausseigern des Wismuts geschehen oder durch ein Verschmelzen mit oxydierenden Zuschlägen oder auf nassem Wege und durch Elektrolyse.

Ausseigern des Wismuts. Diese Arbeitsweise wird in Sachsen noch ausgeführt. Das Rohwismut wird hier vielfach zwischen glühenden Holzkohlen auf die schwach geneigte Eisensohle eines Seigerofens gebracht und fließt vor dem Erstarren in gußeiserne Formen. Die auf dem Seigerherd zurückbleibenden festen Rückstände, die Wismutkrätzen, enthalten die Verunreinigungen des Wismuts. Ganz reines Wismut liefert dieser Seigerprozeß jedoch nicht.

Wählt man zur Reinigung des Wismuts ein oxydierendes Verschmelzen, so erfolgt die Wahl der Oxydationsmittel nach der Natur und Menge der Verunreinigungen. Hierbei muß man, um große Wismutverluste zu vermeiden, bei einem hohen Gehalt des Metalles an Blei immer zuerst dieses entfernen. Bei Nichtbeachtung dieser Vorschrift bilden sich nach BORCHERS bleisaure Salze, die als vorzügliche Sauerstoffüberträger zu großen Wismutverlusten Veranlassung geben. Zum Zwecke der Entfernung des Bleis verschmilzt man das Rohwismut nach BORCHERS am vorteilhaftesten mit einer dem Bleigehalte entsprechenden Menge von Wismutoxychlorid unter der Decke eines mit Ätznatron versetzten Gemisches von Natrium-Kalium-Chlorid in gußeisernen Kesseln. Das Gemisch wird unter möglichst häufigem Durchrühren je nach dem Bleigehalte bis zu 3^h flüssig gehalten. Großblättrige Erstarrung einer entnommenen Probe zeigt die Beendigung der Reaktion an. Arsen entfernt man vorteilhaft durch Verschmelzen mit Ätznatron und Salpeter, wodurch es zu Natriumarseniat (Na_3AsO_4) oxydiert wird. Auch dieses Schmelzen geschieht in gußeisernen Kesseln, u. zw. derart, daß man zunächst die Raffinierschlacke, also das jeweilig vorliegende Alkaligemisch, einschmilzt, in dieses das Metall einbringt und zuletzt das Oxydationsgemisch einrührt. Eine Überhitzung der Bäder ist hierbei nach BORCHERS sorgfältig zu vermeiden.

JOHNSON & MATTHEY schlagen zur Entfernung von Arsen und Antimon ein einfaches Erhitzen des Wismuts an der Luft bei 350–400° vor. Das gesamte Arsen soll sich hierbei verflüchtigen und Antimon durch Polen mit einem Holzstab und Entfernen von der Oberfläche ohne nennenswerte Verluste von Wismut sich abziehen lassen. Große Mengen von Antimon lassen sich auch durch Verschmelzen des Metalls mit einem Gemisch von Kalium-Natriumcarbonat und Schwefel entfernen. Das Antimon soll hierbei in Na_3SbS_4 übergehen.

Kupferhaltiges Wismut wird nach MATTHEY mit Schwefelwismut oder mit Schwefelnatrium bei niederer Temperatur zusammengeschmolzen, wodurch Kupfer vollständig entfernt wird. Die vollständige Beseitigung des Kupfers gelang durch diese Arbeitsweise am besten, wenn vorher alle anderen Metallverunreinigungen, wie Antimon, Arsen und Blei, entfernt worden waren. Nach TAM (SCHNABEL, Metallkunde II, 480) läßt sich das Kupfer auch durch Schmelzen mit Rhodankalium entfernen. Man mengt 8 Tl. Cyankalium mit 3 Tl. Schwefelblumen und streut dieses Gemenge über das geschmolzene Metall. Es bildet sich Rhodankalium, und Kupfer scheidet sich als Schwefelkupfer aus. Gold und Silber lassen sich aus dem geschmolzenen Wismut mit Hilfe von Zinn ausziehen.

Die Raffination des Wismuts auf nassem Wege. Diese Raffinationsmethode ergibt zwar das reinste Wismut, ist aber dafür auch ziemlich kostspielig und wird daher nur da ausgeführt, wo es sich um die Gewinnung von Wismut zur Herstellung pharmazeutischer Präparate handelt oder um Wismut für Laboratoriumszwecke.

Nach SCHNEIDER wird hierbei Rohwismut in 75–90° heißer Salpetersäure gelöst. Hierbei scheiden sich arsensaures Wismut und etwas basisches Wismutnitrat aus, während reines arsenfreies Wismutnitrat in Lösung bleibt, das durch Filtration auf einem Asbestfilter von dem Rückstande getrennt wird. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich Krystalle von reinem Wismutnitrat aus.

Nach J. SCHWYZER (Fabrikation pharmazeutischer und technischer Produkte, Berlin 1931) werden 40 *kg* Wismut mit einer Mischung von 1,5 *g* $NaNO_3$ und 3 *kg* $NaOH$ 2^h unter Rühren in einem Tiegel geschmolzen, wobei neben etwas *Bi* das *As* und *Te* in die Schlacke gehen, die nach dem Erkalten von dem reinen Metall abgetrennt wird. Zur Prüfung löst man 1 *g* *Bi* in HNO_3, dampft ein, raucht den Rückstand mit *HCl* ab und versetzt die *konz.* Lösung des Wismutchlorids mit Zinnchlorürlösung; die Flüssigkeit darf nach $^1/_2{}^h$ keine Dunkelfärbung zeigen.

Gewinnung des Wismuts durch Elektrolyse. Über die Raffination des Wismuts auf elektrolytischem Wege, die in verschiedenen Betrieben ausgeführt wird, ist Näheres kaum zu erfahren. Praktische Anwendung der Wismutraffination auf elektrolytischem Wege haben nach WOHLWILL (TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 1929) die Verfahren in salzsaurer Lösung gefunden, wie sie bei THROM in Gießen und von der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE, Hamburg, ausgeübt werden. Die NORDDEUTSCHE AFFINERIE arbeitet mit Stromdichten von etwa 100 *Amp./m*^{2} und einer Spannung von max. 0,15 *V* und gewinnt aus Anoden mit 96—98% *Bi* und Silbergehalten von 0,2—1% *Ag* ein Reinwismut mit 0,002—0,005% *Ag*.

Nach Versuchen von PRIOR (Dissertation) erzielt man dichte Wismutniederschläge bei Stromdichten bis zu 200 *Amp./m*^{2} aus Lösungen von 100 *g* *Bi* und 90—100 *g* freier Salzsäure in 1 *l* bei Zimmertemperatur. Zwecks Gewinnung eines von Silber und Blei praktisch freien Wismuts empfiehlt es sich nach PRIOR, mit geringeren Stromdichten zu arbeiten, um die Mitlösung von Silber und Blei, deren Chloride beide im Elektrolyten eine begrenzte Löslichkeit besitzen, einzuschränken. Um einer Verunreinigung der Kathoden durch Bestandteile des Anodenschlammes vorzubeugen, empfiehlt es sich, mit Diaphragma oder mit sehr mäßiger Rührung zu arbeiten. Bei einer solchen Arbeitsweise wurde aus einem Rohwismut mit 1,98% *Ag* bei 40 *Amp./m*^{2} ein Kathodenwismut mit 0,007% *Ag*, aus einem Rohwismut mit 1,98% *Ag* ein Reinwismut mit 0,016% *Ag* gewonnen, aus hochbleihaltigen Anoden ein Raffinat mit 0,03% *Pb*.

Besondere Verfahren zur Gewinnung von Wismut.

1. Als Rohmaterial[1] können unter Umständen auch wismuthaltige Wolframerze in Betracht kommen. Besonders vor dem Jahre 1914 waren australische und argentinische Konzentrate zu erhalten, die regelmäßig 2—3% nicht berechnetes oxydisches Wismut enthielten. In solchen Fällen ist es lohnend, als Nebenprodukt der Wolframsäurefabrikation reines Wismutmetall herzustellen. Man kann zu diesem Zweck das gemahlene Erz mit Salzsäure ausziehen, oder man schickt es besser noch, um unnötigen Ballast zu vermeiden, über einen Magnetscheider, wobei das Wismut im unmagnetischen Haufwerk anfällt, dessen Gehalt an *Bi* sich etwa auf 20% angereichert hat. Die Behandlung mit gewöhnlicher Salzsäure von 22^0 *Bé* wird unter vorherigem Zusatz von Wasser, das man auf das Material gibt, vorgenommen. Zum Lösen dient ein Holzbottich mit starkem Holzrührwerk, unter dem zwei mit SCHULERschen Filtersteinen belegte Vakuumnutschen stehen, die abwechselnd gebraucht werden. Nach einem Verfahren von TH. GEUTHER wird nun die klare, durch die Nutschen filtrierte Wismutchloridrohlauge unter Rühren in einem Holzbottich in nicht zu geringem Überschuß mit starker Kalkmilch gefällt. Der Niederschlag wird abgepreßt und in der Filterpresse gewaschen. Das Preßgut wird auf Eisenhorden gebracht und vorgetrocknet in einen Heizkanal geschoben, in dem es längere Zeit auf 200—300^0 gehalten wird. Die Masse, in der die Hauptmenge des stets vorhandenen Bleis unlöslich geworden ist, wird nun portionsweise mit Salzsäure derart behandelt, daß eine Probe der entstehenden Wismutlösung, mit dem gleichen Teil Wasser versetzt, eine beginnende Wismutoxychloridfällung zeigt.

[1] Bearbeitet von TH. GEUTHER.

Um den Rest des Bleis bis auf sehr geringe Mengen zu entfernen, fällt man die klar abgezogene Lösung fraktioniert mit Wasser aus; die ersten Anteile der Fällung enthalten das Blei. Man verfolgt den Fortgang der Entbleiung durch Proben, die man mit verdünnter Schwefelsäure macht; fällt nach einiger Zeit kein Bleisulfat mehr, so läßt man stehen und zieht sobald als möglich die klare Lauge in Steinzeugtöpfe und vollendet in ihnen die Wasserfällung. Das gereinigte Wismutoxychlorid wird auf Tonfiltern abgenutscht, gut gewaschen und getrocknet. Danach wird es mit gelöschtem Kalk oder mit Soda und Kohle vermischt und in einem Eisenkessel unter einer Alkalichloriddecke bei Rotglut in bekannter Weise zu Metall reduziert; das flüssige Metall wird abgestochen. Das von Schlackenresten völlig befreite Metall schmilzt man in einer flachen Eisenschale unter einer dünnen Ätznatrondecke um. Ist Kupfer vorhanden, so entfernt man dieses zuerst unter fortgesetztem Rühren durch Zugabe von etwas Schwefelnatrium; darauf gießt man das Metall frei von der schwefelhaltigen Decke in eine andere Schale, gibt wiederum Ätznatron darauf und in regelmäßigen Zwischenräumen kleine Mengen von Salpeter. Unter mehrstündigem Durcharbeiten mit einer Eisenkrücke entfernt man so die noch vorhandenen Spuren von Blei und Arsen.

Fällt man statt mit überschüssiger Kalkmilch nach dem Entfernen des größten Teils der freien Säure durch Soda die Wismutchloridlauge mit Wasser aus, so erhält man ein ziemlich reines, jedoch stärker bleihaltiges Oxychlorid. Größere Versuche haben ergeben, daß man in dem auf diese Weise gewonnenen, getrockneten Wismutoxychlorid die Trennung vom Blei durch Chlorwasserstoff in der Hitze bewirken kann, wie sie P. JANNASCH für die Analyse vorschlug (Leitfaden der Gewichtsanalyse, I. Aufl., S. 176). In einer geeigneten aus Schamotte, Steinzeug und Porzellan bestehenden Apparatur erhitzt man das Oxychlorid auf etwa 300° und leitet trockenen Chlorwasserstoff darüber. Durch sehr gute Kühlung der Vorlage wird das völlig bleifrei übergehende Wismuttrichlorid kondensiert. Die Salzsäure führenden Endgase, welche noch etwas Wismutchloriddampf enthalten, werden zu ihrer Kondensation durch kleine Tourills weitergeleitet. Die in diesen entstehende, stark salzsäurehaltige Flüssigkeit geht in den Betrieb zurück. Unreinere Rohmaterialien geben eine unbefriedigende Ausbeute an Wismutchlorid.

2. Zur Gewinnung von Wismut im Werkblei aus Abfall-, Zwischen- und Nebenhüttenprodukten, Kupferschlacken, Flugstaub vom Kupferkonverter, Anodenschlämmen der Werkbleielektrolyse u. dgl. mischt W. THUM nach *D. R. P.* 296 992 die wismuthaltigen Abfallprodukte mit Alkali-Schwefel-Verbindungen und verschmilzt dieses Gemisch auf Rohwismut und Kupferstein. Das Verschmelzen soll sowohl im Gebläse- als auch im Flammofen erfolgen können. Die geeigneten Temperaturen liegen bei 1370–1650°. Nach dem Erkalten der Schmelze findet man im Ofen 3 gut voneinander getrennte Schichten, zu oberst eine Schlackenschicht, hierunter den Kupferstein und unter diesem nahezu alles Wismut, das sich im metallischen Zustande mit den anderen Metallen als Verunreinigung angesammelt hat. Dieses Rohwismut wird der Elektrolyse unterworfen.

3. F. G. CHARUAU & L. A. BARBAU haben sich durch das *F. P.* 449 507 folgendes Verfahren zur Gewinnung und Raffination von Wismut aus Erzen und blei-, antimon- und kupferhaltigen Hüttenprodukten schützen lassen. Die Erze oder Hüttenprodukte werden zunächst einem starken Röstprozeß unterworfen, wobei sich ein kupfer-, antimon- und bleihaltiges Wismutoxyd bildet. Dieser noch heiße Rückstand wird mit *konz.* Salzsäure aufgeschlossen und Wismutoxychlorid, verunreinigt durch Blei und Antimon, in der bekannten Weise niedergeschlagen. Der Niederschlag wird abfiltriert und alsdann im Muffelofen mit Holzkohle und Kalk, bei Gegenwart von Blei unter etwas Schwefelzusatz geglüht und das hierbei entstehende Wismutmetall von Antimon dadurch befreit, daß man dieses durch Erhitzen auf 450° unter starkem Umrühren als Sb_2O_3 verflüchtigt und das Wismut als wismuthaltige Bleisulfitkrätze abzieht.

4. Die Gewinnung von wismuthaltigen Gesteinen mit 0,5—0,75% *Bi* unter Gewinnung von Kalksalpeter als Nebenprodukt hat sich die NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB durch zwei norwegische Patente und das *F. P.* 541 291 [1912] schützen lassen. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht in der Verwendung verdünnter Salpetersäure und in der Fällung der Metalle aus der Nitratlauge mit Kalkstein oder Kalkmilch, wodurch Kalksalpeter als Nebenprodukt gewonnen wird. Liegt das Wismut in den Gesteinen als Oxyd vor, dann erfolgt die Wismutlaugung nach folgender Gleichung: $Bi_2O_3 + 6\,HNO_3 = 2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H_2O$. Liegt das Wismut als Sulfid vor, dann röstet man entweder das Erz vor der Laugung, oder man laugt direkt. In diesem letzteren Falle erfolgt die Bildung des Wismutnitrats unter Ausscheidung von elementarem Schwefel nach der Gleichung: $Bi_2S_3 + 8\,HNO_3 = 2\,Bi(NO_3)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$. Zum Rösten der sulfidischen Erze, zur Aufrechterhaltung der für den Laugeprozeß nötigen Temperatur und zum Eindampfen der Laugen dient

die Wärme der vom elektrischen Luftstickstoffverbrennungsofen abziehenden Gase. Die Gewinnung des Wismuts aus der Nitratlauge erfolgt entweder durch Verdünnung der Lauge mit Wasser als basisches Nitrat oder durch Zusatz von Kalkmilch zu der Lauge als Wismutoxyd. Hierbei werden als Nebenprodukte verdünnte Salpetersäure oder Kalksalpeterlauge gewonnen:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2\,HNO_3 \text{ oder } 2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,Ca(OH)_2 = Bi_2O_3 + 3\,Ca(NO_3)_2 + 3\,H_2O$$

(nach BÜDER DE FLORIN, *Metall u. Erz* **1915**, 22). Technische Anwendung dürfte das Verfahren nicht gefunden haben.

5. Nach einem Verfahren von COPELAND wurde bei der COMP. ESTANNIFERA LLALLAGUA, Bolivien, zwecks Gewinnung von Wismut aus der Zinnbarilla (64% *Sn*, 1% *Bi*) diese chlorierend geröstet und in Tanks mit 10%iger Schwefelsäure unter Zusatz von Steinsalz behandelt. Die Wismut als Oxychlorid enthaltende Lösung wurde durch Filterböden abgelassen, Wismut durch Eisenschrott gefällt, getrocknet und mit Holzkohle und Borax niedergeschmolzen. Das so gewonnene Metall enthält 98% *Bi*. Heute hat man bei der Gesellschaft dieses Verfahren als unproduktiv aufgegeben. Man gewinnt das Wismut aus der Zinnbarilla nunmehr durch Elektrolyse und raffiniert es in England (*Metall u. Erz* **1927**, 355).

Analysen von Rohwismut und Raffinat nach *Mineral Industry* **1912**.

	Rohwismut			Raffinat	
	Australien	Bolivia	Peru	Sachsen	
Bi . . .	96,2	99,05	93,57	99,74	99,98
Sb . . .	0,8	0,56	4,57	–	–
As . . .	Spur	–	–	0,01	Spur
Pb . . .	2,1	–	–	0,11	0,06
Cu . . .	0,5	0,26	2,06	0,02	0,03
Fe . . .	0,4	–	–	Spur	Spur
S . . .	–	–	–	0,04	–
Ag . . .	–	0,08	–	0,07	–

Verwendung. Die Verwendung des Wismuts war in den ersten Jahrhunderten seines Bekanntseins äußerst gering. Nach MATHESIUS wurde es zusammen mit dem Zinn bei der Herstellung gehämmerter Schüsseln und Teller zugesetzt sowie von den Buchdruckern zusammen mit Antimon zur Herstellung von Klischiermetall (Bd. **VII**, 23) benutzt. Erst die Kenntnis der mit Wismut gewinnbaren, leicht schmelzbaren Legierungen (Bd. **VII**, 302) zur Herstellung der Injektionsamalgame, als Zusatz zu Britanniametall (Bd. **II**, 667) und der HEUSLER-Bronze (Bd. **VI**, 136), für metallische Überzüge (Bd. **V**, 502, 521), seine Verwendung zur Herstellung der sehr luftbeständigen Wismutbronze mit 52% *Cu*, 30% *Ni*, 12% *Sn*, 5% *Pb* und 1% *Bi* für Spiegelbelag und Lampenreflektoren und die Verwendung seines Oxyds zusammen mit Borsäure und Kieselsäure zur Herstellung optischer Gläser sowie die Verwendung der Wismutverbindungen bei der Herstellung kosmetischer (Bd. **VI**, 779) und besonders medizinischer Präparate (Wismutnitrat, -subnitrat, -subgallat, ferner die Antisyphilitica, Bismogenol, Bismophanol, Mesurol, Pallicid u. s. w.) ließen die Verhüttung der Wismuterze nach und nach allgemeiner werden und mit der Zeit eine eigentliche Wismutindustrie entstehen. In neuester Zeit werden Wismutverbindungen zur Herstellung von Katalysatoren (Bd. **IX**, 11) in größerem Maßstabe benutzt.

Wirtschaftliches. Der Weltverbrauch an Wismut hat in den letzten Jahren eine geringe Steigerung erfahren, er kann nach AHLFELD (l. c.) mit jährlich 270 *t* eingesetzt werden, nach amerikanischen Angaben (s. Literatur) 400–500 *t*. Dieser ganze Weltbedarf kann von dem Distrikt Tasna in Bolivien allein gedeckt werden. Die reichen Wismutgruben der anderen Distrikte Boliviens können sich daher nicht entwickeln. In Deutschland betrug die Produktion etwa 24 *t* im Jahre 1928, in den Vereinigten Staaten 136 *t* im Jahre 1927. Der Preis des Wismuts wird seit Jahren von einer unter Führung der CIA. ARAMAYO bestehenden Verkaufsvereinigung bestimmt. Er beträgt z. Z. etwa 10 sh pro lb.

Literatur: BORCHERS, Elektrometallurgie. Leipzig 1903. – BORCHERS, Hüttenwesen. Halle 1908. – NEUMANN, Die Metalle. Halle 1904. – SCHIFFNER, Probierkunde. Halle 1912. – SCHNABEL, Metallhüttenkunde. Berlin 1904. – TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Bd. II, Leipzig 1929. – UNITED STATES BUREAU OF MINES. Information Circular 6466 [1931], Bismut. *P. Müller.*

Wismutverbindungen. Im folgenden werden die wenigen Wismutverbindungen, die in größerem Maßstabe hergestellt werden, behandelt.

Wismutoxycarbonat, $(BiO)_2CO_3$, natürlich als Bismutisphärit (*D* 7,3–7,6) vorkommend, ist ein weißes, amorphes, geruchloses Pulver, unlöslich in reinem und kohlendioxydhaltigem Wasser sowie in Alkohol, enthält, bei 100° getrocknet, noch ½% Wasser sowie etwa 80% *Bi*. Zur Darstellung rührt man 100 Tl. krystalli-

siertes Wismutnitrat mit Wasser zu einem feinen Brei an und trägt diesen langsam in eine heiße Lösung von 50 Tl. Ammoniumcarbonat in 1000 Tl. Wasser ein. Man kann auch nach SCHWYZER (s. Literatur) 1 Tl. Wismutnitrat in $1^1/_2$ Tl. HNO_3 vom *spez. Gew.* 1,3 lösen, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnen und in überschüssige Sodalösung einlaufen lassen. Die Fällung wird filtriert, mit heißer Sodalösung digeriert, filtriert, gewaschen und bei 30° getrocknet. Das Bismutsubcarbonat findet therapeutisch Verwendung wie Wismutsubnitrat (S. 516); es bindet gleichzeitig überschüssige Magensäure.

Wismutchloride. *a)* Wismuttrichlorid, Wismutbutter, $BiCl_3$, ist eine weiße, krystallinische, hygroskopische Masse vom *Schmelzp.* 230°; *Kp* 429°; *D* 4,56; sublimierbar. Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aceton. Mit wenig Wasser bildet sie ein krystallisiertes Hydrat $BiCl_3 + H_2O$. Viel Wasser fällt Wismutoxychlorid aus. Anwesende Alkalichloride verhindern diese Fällung. Zur Darstellung leitet man bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit Chlor über gepulvertes Wismut (M. P. MUIR, *Journ. chem. Soc. London* **29**, 144 [1876]), oder man dampft eine Lösung des Metalls in Königswasser oder des Wismutoxyds in Salzsäure zur Trockne und destilliert das Chlorid im Kohlendioxydstrom über. Man kann es auch aus Wismutnitrat durch Abdampfen mit *HCl* 1,19 herstellen und die Krystalle mit *HCl* waschen. Verbindung dient zur Darstellung von Wismutoxychlorid.

b) Wismutoxychlorid, *BiOCl*, ist ein weißes, amorphes Pulver, kann aber auch in durchsichtigen, quadratischen Krystallen erhalten werden. D^{15} 7,717. Verbindung ist nur spurenweise in Wasser löslich. Sie färbt sich beim Erhitzen gelb bis braun. Zur Darstellung fällt man Wismuttrichlorid oder einfacher eine Lösung von Wismutoxyd in Salzsäure mit Wasser, oder man tropft eine Wismutnitratlösung in verdünnte Kochsalzlösung oder Salzsäure oder Salmiaklösung, wäscht den Niederschlag bei Fernhaltung direkten Sonnenlichts und trocknet ihn bei etwa 45°. Wismutoxychlorid dient unter den Namen Schminkweiß, Perlweiß, Spanischweiß, Blanc d'Espagne als Schminke, wird gegen Sommersproßen gebraucht (Bd. **VI**, 778) und ist ein Bestandteil der Bismolan-Suppositorien (Bd. **II**, 395).

Wismutjodide. *a)* Wismuttrijodid, BiJ_3, bildet, durch Sublimation gereinigt, schwarzgraue metallglänzende, hexagonal-rhomboedrische Krystalle, durch Fällung erhalten, ein braunes Pulver, luftbeständig, etwas über 400° schmelzend. $D^{17,5}$ 5,88. Wird von kaltem Wasser wenig angegriffen. 100 Tl. absoluter Alkohol lösen bei 20° 3,5 Tl. Zur Darstellung erhitzt man 20 Tl. Jod mit 45 Tl. gepulvertem Wismut im Kohlendioxydstrom und sublimiert das Reaktionsprodukt, oder man fällt eine *konz.* Lösung von Wismutnitrat in möglichst schwacher Salpetersäure mit Kaliumjodidlösung. Dient zur Darstellung von Wismutoxyjodid.

b) Wismutoxyjodid, *BiOJ*, bildet ein ziegelrotes schweres Pulver oder kupferfarbene, durchsichtige, quadratische Krystalle, luftbeständig. *D* 7,922. Zur Darstellung löst man 95,4 *g* krystallisiertes Wismutnitrat in etwa 120 cm^3 Eisessig und gießt unter Rühren in eine Lösung von 33,2 *g* Kaliumjodid und 50 *g* Natriumacetat in 2000 *g* Wasser. Man wäscht den Niederschlag gut aus und trocknet ihn bei 100° (vgl. A. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. chim. France* [3] **23**, 157 [1900]). Als ungiftiger, geruchloser Jodoformersatz bei eiternden Wunden, Ulcerationen u. s. w. vorgeschlagen, ferner zur Gewinnung des Airols (Bd. **I**, 182).

Wismutnitrate. *a)* Normales Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5 H_2O$, krystallisiert in großen, wasserhellen, triklinen Prismen, die, fein zerrieben, schon bei Zimmertemperatur, rascher bei 30° Wasser und Salpetersäure abgeben und bei etwa 78° unter Bildung zweier Schichten schmelzen. Beim Glühen hinterbleibt Wismutoxyd, Bi_2O_3. Das Salz, das gegen Lackmus sauer reagiert, löst sich klar in verdünnter Salpetersäure, während reines Wasser basische Nitrate abscheidet. Reibt man es mit Mannit oder ähnlichen Zuckerarten zusammen, so löst es sich auch in Wasser blank auf, und man kann diese Lösung gut zur Darstellung anderer Wismutsalze benutzen (L. VANINO und O. HAUSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **28**, 210 [1901]; L. VANINO und F. HARTL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **74**, 142 [1906]). Ebenso kann man durch Glycerin die Abscheidung basischer Salze verzögern. Darstellung. Diese erfolgt durch Lösen von Wismut in Salpetersäure. Nach SCHWYZER wird hierfür ein Tongefäß von 200 *l* Inhalt benutzt, das 3 Stutzen und ein Mannloch besitzt, in das ein tönerner

Siebeinsatz eingesetzt wird. Der Einsatz wird mit 40 *kg* granulierten Wismuts beschickt; man läßt 130 *kg* HNO_3, *spez. Gew.* 1,3, durch den einen Stutzen zufließen, während das gebildete NO durch den zweiten Stutzen in einen Absorptionsturm geleitet wird. Das Tongefäß steht in einem Wasserbade, das auf 90° geheizt wird. Nach erfolgter Lösung zieht man die gebildete Lösung von $Bi(NO_3)_3$ durch den Entleerungsstutzen ab und läßt sie absetzen. Ungelöst bleiben selenigsaures Silber, *Au*, tellurige Säure und arsenigsaures Wismut, während *Cu*, *Ag* und *Fe* in Lösung gehen. Die klare, ev. filtrierte Lösung dampft man zur Krystallisation ein. Wismutnitrat ist die wichtigste Wismutverbindung. Es ist das Ausgangsmaterial für die meisten anderen Wismutsalze und -präparate. Es dient zur Darstellung von Wismutacetat (Bd. IV, 680) und -benzoat, -salicylat und -disalicylat, Bismogenol (Bd. II, 395), von basisch gallussaurem Wismut = Dermatol (Bd. III, 562), Wismuteiweiß = Bismutose (Bd. II, 395), Tribromphenolwismut = Xeroform (Bd. X, 558) u. s. w. Weiter braucht man Wismutnitrat zur Herstellung von Leuchtfarben (Bd. VII, 309), von Wismutlüster (Bd. VII, 410), zur Herstellung von Katalysatoren für die Verbrennung von Ammoniak (Bd. IX, 11).

b) Wismutsubnitrat, Magisterium Bismuti, ist ein weißes, lockeres, krystallinisches, geruchloses Pulver, fast geschmacklos, gegen Lackmus sauer reagierend, unlöslich in Wasser, Alkohol und Glycerin, lichtbeständig. Beim Glühen hinterläßt es Wismutoxyd. Man erhält die Substanz, indem man 100 Tl. Wismutnitrat mit 400 Tl. kaltem Wasser fein verreibt und die Flüssigkeit allmählich unter Rühren in 2100 Tl. kochendes Wasser gießt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 30° getrocknet (schwere Ware) (H. THOMS, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 8, 1119 [1898]). Nach SCHWYZER wird zur Gewinnung leichter Ware die Lösung von *Bi* in HNO_3 (s. o.) mit siedendem destilliertem Wasser verdünnt, bis eine Ausfällung von basischem Salz eben beginnt, und dann so viel einer heißen *konz.* Sodalösung unter Rühren langsam eingetragen, bis schwache, aber deutliche Bläuung von Kongopapier eintritt. Das Subnitrat wird filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Laugen, die noch Wismutnitrat enthalten, kann man auf Wismutoxychlorid verarbeiten. Das Präparat ist keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch basischer Salze, unter denen $BiO \cdot NO_3 + H_2O$ vorwiegt. Das *D. A. 6* verlangt gleich der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten 79–82% Bi_2O_3-Gehalt, die englische Pharmakopöe 76,1%, die französische 76,78%.

Wismutsubnitrat wirkt äußerlich und innerlich adstringierend, ferner desinfizierend und desodorisierend; es wird als Wismutsulfid ausgeschieden. Man verwendet es ferner zur Herstellung künstlicher Perlen (Bd. VIII, 324).

Wismutoxyde. *a)* Wismutsesquioxyd, Wismutoxyd, Bismutioxyd, Bi_2O_3, als Wismutocker natürlich vorkommend, ist ein zitronengelbes Pulver, das sich beim Erhitzen vorübergehend rotgelb färbt und bei hoher Temperatur zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt (vgl. W. GUERTLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* 37, 222 [1903]). Schmelzendes Wismutoxyd greift wie Bleioxyd Schmelztiegel und andere Silicate stark an. *D* 8,2. Von Wasserstoff und Kohle wird die Verbindung bei beginnender Glut zu Metall reduziert. Darstellung durch Glühen der Nitrate oder des Carbonats bis zur Gewichtskonstanz oder besser durch Erhitzen von Wismutsubnitrat mit verdünnter Natronlauge, bis der Niederschlag rein gelb erscheint. Man braucht Wismutoxyd zur Herstellung von Wismutsalzen, in der Glasfabrikation statt des Bleioxyds zur Erzeugung von Gläsern, die sich durch hohes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen, für Emaillefarben (Bd. IV, 418), für Lüsterfarben (Bd. VII, 410).

Das zugehörige Hydrat, $Bi(OH)_3$, ist ein weißer Niederschlag, in überschüssiger Alkalilauge kaum löslich, wohl aber bei Gegenwart von Glycerin. In Säuren löst es sich unter Bildung der betreffenden Salze. Man erhält das Hydrat durch Eingießen einer Lösung von krystallisiertem Wismutnitrat in sehr verdünnter

Salpetersäure in überschüssiges Ammoniak. Die Fällung wird filtriert und mit verdünntem Ammoniak erwärmt, wieder filtriert, salzfrei gewaschen und bei 30° getrocknet, wobei sie in das sog. Wismutmetahydroxyd, *BiO·OH*, gleichfalls ein weißes, amorphes Pulver, übergeht. Wismuthydroxyd dient zur Darstellung von Wismutsalzen und -präparaten, z. B. von Tannat (vgl. *Heyden, D. R. P.* 172 933). Es wird beim Erhitzen mit Wasser und Borsäure in Wismutborat, $BiBO_3$, verwandelt; mit Salicylsäure entsteht basisches Wismutsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2BiO$, das ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver bildet. Wismuthydroxyd kann durch Dialyse von basischem Nitrat in kolloidaler Form gewonnen werden (W. BILTZ, *B.* **35**, 4434 [1903]). Kolloidale Präparate, durch lysalbinsaures Natrium oder Eiweiß stabilisiert, beschreibt *Kalle* (*D. R. P.* 164 663, 172 683).

b) Wismuttetroxyd, $Bi_2O_4 = OBi \cdot O \cdot BiO_2$, ein dunkelbraunes Pulver, das wasserfrei sowie mit 1 und 2 *Mol.* Krystallwasser auftritt, wird durch Oxydation von Wismutoxyd in siedender Kalilauge mit Kaliumferricyanid (L. VANINO und HAUSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **39**, 381 [1904]) oder Chlor (M. P. MUIR, *Journ. chem. Soc. London* **39**, 21 [1881]) oder Kaliumpersulfat (CH. DEICHLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 119 [1899]) erhalten. Es ist nach GUTBIER und GÜNZ (ebenda **48**, 162 [1906]) nicht einheitlich. Hat nur wissenschaftliches Interesse.

c) Wismutpentoxyd, Bi_2O_5, ist ein dunkelrotes Pulver, D^{20} 5,10, das bei 150—250° in Wismuttetroxyd, bei 305° in Wismutsesquioxyd übergeht. Es löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor und wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, von *konz.* aber in Tetroxyd, später in Wismutnitrat übergeführt. Es entsteht beim Trocknen von Wismutsäure $HBiO_3$ bei 120°. Letztere ist ein scharlachrotes Pulver vom *spez. Gew.* 5,75, das feuchtes Lackmuspapier nicht rötet. Wismutsäure gibt purpurfarbene Alkalisalze, die ziemlich unbeständig sind und durch heißes Wasser oder verdünnte Säuren in niedrigere Wismutoxyde verwandelt werden. Zur Darstellung von Wismutsäure verteilt man Wismutoxyd in einem großen Überschuß von Kalilauge (*D* 1,37—1,38), erhitzt zum Sieden und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag eine gleichmäßig rote Farbe angenommen hat. Dann wäscht man ihn mit heißem und kaltem Wasser aus, kocht ihn mit Salpetersäure einige Minuten auf, wäscht wieder und trocknet bei 100° (M. P. MUIR, *Journ. chem. Soc. London* **39**, 22 [1861]; CH. DEICHLER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **48**, 162 [1906]). Die Einheitlichkeit des so gewonnenen Produkts ist nicht unbestritten.

Wismutsulfid, Bi_2S_3, natürlich als Wismutglanz vorkommend, krystallisiert rhombischpyramidal. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten, stellt die Verbindung eine bleigraue, strahlig-krystallinische Masse dar, durch Fällung einer Wismutsalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver. Es ist luftbeständig. Durch Ferrisulfat wird es zu Wismutsulfat oxydiert. Als sehr beständiges Sol gewinnt man das Sulfid, wenn man in stark verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Wismutnitratlösung Schwefelwasserstoff einleitet und die Flüssigkeit darauf der Dialyse unterwirft (C. WINSSINGER, *Bull. Soc. chim. France* [2] **49**, 452 [1888]). Die Lösung kann zum Kochen erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Literatur: F. CHEMNITIUS, *Pharmaz. Zentralhalle* 68, 513. — SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. *F. Ullmann* (*G. Cohn*).

Wolfram, *W* (bzw. in anderen Sprachen *Tu*), Atomgewicht 184, Ordnungszahl 74, gehört der 6. Gruppe des periodischen Systems an.

Physikalisches Verhalten. Das Metall ist im pulverigen Zustande hellgrau bis schwarz (je nach der Kornfeinheit), im geschmolzenen Zustande silberweiß und glänzend. Das *spez. Gew.* beträgt je nach dem Bearbeitungszustande 18—19,3 (WARTENBERG, *B.* **40**, 3287 [1907]) und soll nach FINK (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **17**, 229 [1910] und **22**, 499 [1912]) bei sehr dünn ausgezogenen Drähten bis 21,4 ansteigen. Aus dem Röntgendiagramm bestimmte BURGER (Physica **2**, 114 [1922]) es zu 19,3. Die Härte schwankt bei geschmolzenem Metall je nach den Abkühlungsbedingungen zwischen 6,5 und 7,5, bei gezogenen Drähten je nach dem Bearbeitungszustande von 4,5—8 (FINK, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **22**, 499 [1912]). Die BRINELL-Härte beträgt 350 für geglühtes Material. Die Zerreißfestigkeit beträgt 322—427 kg/mm^2 bei Drähten zwischen 0,125—0,03 *mm* ⌀, derart, daß die dünnsten Drähte die größte Festigkeit haben (FINK, a. a. O.). Einkrystalle haben eine geringere Zerreißfestigkeit von nur 108—150 kg/mm^2, je nach dem Bearbeitungszustande (POLANY, *Ztschr. Elektrochem.* **28**, 16 [1922]). Der Elastizitätsmodul beträgt etwa 40 000 kg/mm^2 (GEISS, Physica **3**, 322 [1923]). Die spezifische Wärme beträgt etwa 0,035 *cal.*, entsprechend einer Atomwärme von rund 6,4 *cal.*, und nähert sich bei 1400° dem Wert 0,04 bzw. 8,8 (CORBINE, *Physikal. Ztschr.* **11**, 413 [1910]; **13**,

375 [1912]; SMITH und BIGLER, Physic. Rev. **19**, 268 [1922]; GAEHR, ebenda **20**, 375 [1922]; WORTHING, Bull. Nela. Res. Lab. **1**, 349 [1922]; LAX und PIRAN in GEHLHOFF, Lehrb. d. techn. Physik **3**, 332, Leipzig 1929). Für die Wärmeausdehnung zwischen 300 und 3700° abs. gilt nach WORTHING (a. a. O.) die Formel:

$$\frac{l-lo}{lo} = 4{,}44 \cdot 10^{-6}(T-300) + 4{,}5 \cdot 10^{-11}(T-300)^2 + 2{,}20 \cdot 10^{-13}(T-300)^3.$$

Der Ausdehnungskoeffizient pro Grad ist demnach:

bei 300° abs. $4{,}44 \cdot 10^{-6}$, bei 1300° abs. $5{,}19 \cdot 10^{-6}$, bei 2300° abs. $7{,}26 \cdot 10^{-6}$

(s. auch SCHEEL und DISCH, *Ztschr. f. Physik* **5**, 167, 173 [1922]). Die Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur wurde von COOLIDGE (Trans. Inst. electr. Eng. **31**, 870 [1912]) zu 1,4 *W/cm* Grad bestimmt. WORTHING (a. a. O.) fand bei 1500° bzw. 2500° abs. 0,98 bzw. 1,21 *W/cm* Grad. Der Schmelzpunkt beträgt, im Durchschnitt der zahlreichen Bestimmungen nach den verschiedensten Methoden, 3668° abs. (PIRANI und ALTERTHUM, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 5 [1923]; HENNING und HEUSE, *Ztschr. techn. Phys.* **16**, 63 [1923]). Der Dampfdruck wurde von LANGMUIR (*Physikal. Ztschr.* **14**, 1273 [1913]) aus der beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet zu:

$6{,}45 \cdot 10^{-12}$ *mm* bei 2000° abs., $7{,}05 \cdot 10^{-6}$ *mm* bei 2300° abs., 0,000362 *mm* bei 3000° abs., 0,00114 *mm* bei 3100° abs., 0,0234 *mm* bei 3400° abs., 0,080 *mm* bei 3540° abs., 760 *mm* bei 5110° abs.

Die Verdampfungswärme errechnet sich zu $\lambda = (217800 - 1{,}8\ T)$ *cal.* und die chemische Konstante $C = 3{,}68 \pm 0{,}77$. Der spezifische elektrische Widerstand beträgt etwa $(4{,}91 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-6}$ Ohm bei 0°, der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° etwa $(4{,}8 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$ und ändert sich im übrigen mit dem Bearbeitungszustande in dem Sinne, daß sehr dünne Drähte einen hohen Widerstand und kleinen Temperaturkoeffizienten haben (GEISS und LIEMPT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **133**, 107 [1924]; JONES, Phys. Rev. **28**, 202 [1926]). Nach WORTHING (ebenda **18**, 51 [1921]) beträgt der Widerstand:

bei 300°	5,64 Mikroohm	bei 1500°	41,8 Mikroohm	bei 3000°	95,9 Mikroohm
„ 500°	10,7 „	„ 2000°	59,0 „	„ 3500°	115,0 „
„ 1000°	25,7 „	„ 2500°	77,0 „		

Die paramagnetische Suszeptibilität beträgt etwa $0{,}33 \cdot 10^{-6}$ zwischen 18 und 1100° (HONDA, *Ann. Physik* **32**, 1027 [1910]). Das elektrochemische Potential ist infolge von Passivitätserscheinungen direkt kaum bestimmbar. Die Messungsergebnisse schwanken zwischen −0,58 und +0,68 *V*. Nach RUSSELL und ROWELL (*Journ. chem. Soc. London* **1926**, 1881) steht Wolfram in der Spannungsreihe normal zwischen Bor und Quecksilber; es gibt aber auch aktivere Formen. Das Molekül des Wolframs ist kubisch raumzentriert. Über eine zweite Modifikation s. HARTMANN, EBERT und BRETSCHNEIDER (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **198**, 116 [1931]).

Chemisches Verhalten. Wolframmetall ist in kompakter Form (auch als dünner Draht) bei Zimmertemperatur an der Luft vollkommen beständig; bei Rotglut tritt Oxydation ein. Stickstoff wird bis 1500° nicht adsorbiert (SIEVERTS und BERGNER, *B.* **44**, 2394 [1911]). Bei höherer Temperatur bildet sich langsam WN_2 (LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **1915**, 1239; MARTIN, Arch. Eisenhüttenw. **3**, 407 [1929]; SMITHELLS, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 1882). NH_3 azotiert schon bei 700° beträchtlich (HÄGG, *Ztschr. physikal. Chem.*, Abt. B., **7**, 339 [1930]). Wasserstoff wird bis 1500° nur wenig adsorbiert (SIEVERTS und BERGNER, a. a. O.); bei kathodischer Beladung nimmt Wolfram aber bis zum 13fachen seines Volumens an Wasserstoff auf (THIEL und HAMMERSCHMIDT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **132**, 15 [1923]). In Naphthalindampf tritt bei 1500° abs. Carbidbildung ein. Wasser greift selbst bei Siedetemperatur nicht an. Wasserdampf oxydiert bei 700° von 34% Partialdruck an, bei 1030° von 50% Partialdruck an (LIEMPT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 267 [1922]; WÖHLER und GÜNTHER, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 276 [1923]; CHAUDRON, *Compt. rend. Acad.*

Sciences **170**, 1056 [1920]). Kohlenoxyd wird bis 1500° anscheinend nur wenig adsorbiert (SIEVERTS und BERGNER, a. a. O.); Kohlendioxyd oxydiert von etwa 500° an. Über das Gleichgewicht mit CO_2 s. LIEMPT, a. a. O. Schwefel wirkt auch beim Erhitzen kaum ein. Chlor beginnt schon bei 300° langsam anzugreifen, in Gegenwart von Eisen schon bei 100°. Fluor reagiert schon bei Zimmertemperatur; *HCl*-Gas greift bis 500—600° nicht an. Wässerige Salzsäure wirkt, wenn auch nur langsam, sowohl in verdünnter wie in konzentrierter Form schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Schwefel-, Salpeter-, Flußsäure wirken weder in der Kälte noch in der Wärme, weder verdünnt noch konzentriert. Dagegen lösen Gemische von Flußsäure mit Salpetersäure und von Salzsäure mit Salpetersäure sehr schnell. Lösungen von Alkalien (*KOH*, NH_3) greifen an (MALOWAN, *Ztschr. Metallkunde* **23**, 69 [1931]). Wasserfreies Alkali wirkt von etwa 660° an. Als Ätzmittel für metallographische Zwecke kann Wasserstoffsuperoxyd, eine Mischung von Salpetersäure mit Flußsäure oder eine alkoholische Ferricyankaliumlösung verwendet werden. Interessant ist, daß Wolframdampf von einer Temperatur von 2650° an Aluminiumoxyd reduziert (WARTENBERG, *Ztschr. physikal. Chem.* **128**, 439 [1927]). Wolframmetall geht in Mineralsäuren elektrolytisch nicht in Lösung, nur in Phosphorsäure sowie Phosphaten, wobei Komplexbildung eintritt, ebenso in Oxalsäure, ferner in Kalilauge und Schwefelammonium, jedoch nur, wenn die Stromdichte nicht zu hoch ist (LE BLANC und BYERS, *Ztschr. physikal. Chem.* **69**, 19 [1909]; KATALINIE, Ztschr. f. Physik **14**, 14 [1922]).

Geschichtliches. Bei der Verhüttung von Zinnerzen machte sich, lange bevor das Wolfram als solches oder in Form seiner Verbindungen bekannt war, ein Mineral als Begleiter des Zinnsteins bemerkbar, das die Ursache zur Bildung lästiger Schlacken war und die Zinnausbeuten ungünstig beeinflußte. Eine Folge dieser Erscheinung war, daß die Bergleute die störenden Einflüsse des fremden Gesteins fürchteten und, da es das Zinn gewissermaßen fraß, es mit einem Wolf verglichen und Wolfert nannten. Aus dieser schmähenden Bezeichnung hat sich dann vermutlich der Name Wolfram zuerst für das Erz, später für das Metall hergeleitet. Nach MENNICKE soll der Ausdruck „Wolfram“ von den Alchimisten stammen, welche das Metall „spuma lupi“ – Schaum des Wolfes – nannten. Der Name Tungstein – schwerer Stein –, mit dem das Erz ebenfalls bezeichnet wird, kommt aus dem Schwedischen. Unter diesem Namen ist das Mineral in den fremdländischen Sprachschatz übergegangen.

Während das Wolframerz somit längst bekannt war – nach MENNICKE, Metallurgie des Wolframs, Berlin 1911, 10, wurde der Name „Wolferam“ zuerst 1574 durch ERCKER erwähnt –, gelang die Entdeckung, daß man es mit einem neuen chemischen Element zu tun hatte, erst erheblich später. SCHEELE stellte 1781 im Erz eine salzbildende Säure fest, die er aus dem Aufschluß des Minerals mit Pottasche durch Zusatz von Salpetersäure fällte. Das Wolfram selbst wurde zuerst im Jahre 1786 von den Brüdern JOSÉ und FAUSTO D'ELHUYAR in Spanien aus der Säure durch Reduktion mit Kohle gewonnen. Der früheste bewußte Zusatz von Wolfram zum Eisen erfolgte 1815 durch HASSENFRATZ; aber es bedurfte noch einer langen Spanne Zeit, bis Vorurteil und Unerfahrenheit so weit überwunden waren, daß man an eine technische Verwendung des Wolframs als veredelnden Zusatzes zum Eisen denken konnte. Als Wendepunkt in der Entwicklung der Industrie des Wolframs kann die Pariser Weltausstellung im Jahre 1900 bezeichnet werden, auf der namentlich die BETHLEHEM-STEEL-CO. mit ihren wolframhaltigen Werkzeugstählen, aber auch einige deutsche Stahlwerke durch die Ausstellung und Vorführung von Drehmessern die Aufmerksamkeit der Techniker erregten. Seit dieser Zeit hat die Gewinnung und Verwendung des Wolframs sowie die seiner Verbindungen eine glänzende Entwicklung genommen. Für die Herstellung von Spezialstählen sind das Metall und seine Legierungen unentbehrlich geworden; in der Glühlampenindustrie nimmt die Wolframlampe gegenüber allen ihren Nebenbuhlern eine überragende Stellung ein. Daß das elektrische Licht dem Leuchtgas und Petroleum ein gefährlicher Konkurrent werden und bleiben konnte, verdankt es neben der Verbilligung des elektrischen Stromes in erster Linie den hervorragenden Eigenschaften des gezogenen Wolframdrahtes.

Vorkommen. 1. Wolfram kommt in der Natur nur in gebundener Form, u. zw. ausschließlich in oxydischen Verbindungen vor. Von technischer Bedeutung sind die folgenden Mineralien: Ferberit, $FeWO_4$, monoklin krystallisierend, glasglänzend, schwarz, mit schwarzbraunem bis schwarzem Strich; *spez. Gew.* 6,8. Hübnerit, $MnWO_4$, monoklin von braunroter bis schwarzer Farbe, gelbbraunem Strich; Härte 4,5; *spez. Gew.* 6,7–7,3. Wolframit, $x\,FeWO_4 \cdot y\,MnWO_4$, monoklin, rotbraun bis schwarz, zuweilen hochglänzend, Strich dunkelrotbraun bis schwarz; Härte 5–5,5; *spez. Gew.* 7,14–7,54. Scheelit, $CaWO_4$, tetragonal, meist pyramidal, gelblich bis grauweiß; Härte 4,5–5; *spez. Gew.* 5,9–6,2.

2. Erzaufbereitung. Die genannten Mineralien kommen meist vergesellschaftet mit anderen vor, in der Hauptsache mit Zinnstein, Kupfer-, Arsen-, Schwefelkies, Molybdän-, Wismut-, Antimon-,

Bleiglanz, Zinkblende. Muttergestein ist meist Granit oder Gneis, oft auch Quarz. Das Roherz enthält gewöhnlich zwischen 0,2 und 2% WO_3, mitunter aber auch bis 7%. Die natürlich vorkommenden Erze werden zunächst durch Handscheidung gesichtet, dann durch Naßaufbereitung (Bd. I, 776) angereichert und schließlich von den hierbei mitangereicherten Zinn-, Eisen-, Kupfer- u. s. w.-Mineralien auf elektromagnetischem Wege getrennt. Größere Gehalte an Arsen und Schwefel werden durch Abröstung der Konzentrate (in einfachen Flammöfen mit ebener Sohle oder in Hordenöfen oder auch im Aufschlußofen selbst) und nachheriges Auswaschen entfernt. Hierbei kann gleichzeitig aus den Laugen Kupfer- und Eisensulfat sowie unter Umständen auch Molybdän gewonnen werden. Die Anreicherung erfolgt im allgemeinen bis auf etwa 65% WO_3. Über die handelsübliche Reinheit s. S. 527.

3. Wolframerze sind ziemlich verbreitet, doch ist der Abbau mit den wechselnden Marktpreisen nicht immer bei allen Vorkommen lohnend. Gegenwärtig werden fast nur diejenigen Oberflächenvorkommen ausgebeutet, bei denen das Erz infolge der Verwitterung des führenden Gesteins verhältnismäßig leicht gewonnen werden kann. Wogegen die Adervorkommen und erst recht diejenigen Lagerstätten, die einen regelrechten Tiefbau erfordern, wegen der hohen Förderkosten mehr oder weniger in den Hintergrund getreten sind. In Europa sind Fundstellen in Großbritannien, vor allem in Cornwall (Tincroft, South Crofty, East Tool, North Gorland bei St. Day), ferner in Devonshire (Hingston Downs, Gunnislake Clitters) und in Cumberland (Harding bei Carrock Fell) mit im Notfall beachtenswerter Produktionsmöglichkeit. Frankreich hat unbedeutende Vorkommen in der Bretagne (Montbelleux), in Haute Vienne (Puy-les-Vignes), in den Pyrenäen (St. Lary), in den Vogesen (Framont) und in Corrèze (Meymac). In Italien findet sich Wolfram in Sardinien (Lovisato). Das europäische Rußland hat Fundstellen in Perm (Baevka), Finnland in Pitkäranta am Ladogasee, Ungarn bei Felsöbanya, Deutschland im Erzgebirge (Annaberg, Altenberg, Gottesberg), in Thüringen bei Schmiedefeld, im Vogtland bei Tirpersdorf, Eick, im Harz bei Neudorf, von denen nur die erzgebirgischen Vorkommen einiges Interesse beanspruchen können. Das gleiche Vorkommen tritt in der Tschechoslowakei bei Graupen, Schönefeld, Zinnwald und Schlaggenwald zutage. Die bedeutendsten europäischen Vorkommen sind die der Pyrenäenhalbinsel. In Spanien sind sehr beachtliche Lagerstätten in den Provinzen Coruña (San Finx), in Pontevedra (Tyre und Sidon), in Badajos (La Virgen und La Gracia bei Jerez de los Caballeros; Tres Amigos bei Valle de la Serana), ferner in Salamanca (bei Barruecotardo) und in Caceres, ferner in Cordova (La Sorpresa bei Conquista, Almeria bei Malaga). Reicher noch sind die Vorkommen Portugals in der Provinz Tras os Montes (bei Borralha, Braganza, Parada, Paradinha), im Cerva-Distrikt (Montada de Adoria bei Bentosellos) und vor allem in dem Gebiet zwischen Douro und Tajo. Hier liegen beiderseits der Serra da Estrella die größten Wolframerzvorkommen (Panasqueira at Silvares bei Covilhao in Beira Beixa, in der Gegend von Fundao und Sabugal, ferner bei Matta da Reinha sowie bei Moimenta da Beira und Paredes), außerdem sind vielversprechende Vorkommen im Arauca-Distrikt bei Oporto (Capella do Senhor dos Aflitos) und bei Vizeu (Dias Ramelho Vieira, Pendao), letzteres interessant, weil auf Alluvialboden.

Australien ist reich an guten Wolframerzvorkommen. In Queensland in den Distrikten von Herberton (bei Mt. Carbine) und Chillagoe bei Wolfram und Bamford (Trenwith), in Neu-Südwales, vor allem im Mole Tableland bei Torrington (New Hope Mine, Rockvale Wolfram Mines), ferner bei Broken Hill (Hogues Creek, Glen Innes) und im Frogemore-Distrikt. Scheelit kommt hauptsächlich bei Hillgrove vor (Bullfrog, Hopetown und Damifino), in Victoria bei Benambra (Mt. Murphy) und bei Baragwanatti (Lintons), in Tasmanien bei Gipps Creek sowie bei Storeys Creek. Er findet sich in King Island im Gebiete von Bass Strait. Kleinere Vorkommen liegen auch in Südaustralien (Callawonga Creek bei Normanville), ferner in Nordaustralien (Pine Creek, Brocks Wolfram Mine und Hatches Creek). Westaustralien besitzt verschiedene kleine Scheelitvorkommen (Yalgoo- und Murchison-Fields). Wichtiger sind die Scheelitvorkommen von Neuseeland in den Otago Gold Fields bei Glenorchy und Macraes Flat (Golden-Point-, Highlay-Mine).

Afrika ist arm an Wolframvorkommen. Einzelne Fundstellen sind in der Südafrikanischen Union (Kuils River und Watterberg), ferner in Südwestafrika (Ubib und Goages) und in Rhodesien bei Umzingwane (Essex-Vale).

In Asien produziert Siam beträchtliche Mengen Wolframerz in den Gegenden von Nekawn-Sritamarat, Trang und Lacon. Von geringer Bedeutung sind die Vorkommen in Tonkin (Cao Bang). Japan fördert in Yamaguchi- und Ibaratti Ken (Kiwada und Taketori), ferner in Korea (Chin Chow) recht beträchtliche Erzmengen. Bedeutend sind die Vorkommen in Indien. Hier förderte Burma eine Zeitlang (s. S. 537) den größten Teil des Weltbedarfs an Wolframerzen. Die wichtigsten Vorkommen daselbst liegen im Tavoy-Distrikt (Kadwe, Kalonta, Kanbauk), ferner noch im Thaton- und Mergui-Distrikt und in den Süd-Shan-Staaten (Mawchi bei Bawlake). Das gleiche Vorkommen setzt sich in den Föderierten Malayenstaaten fort, vor allem in Selangor (Ulu Klang, Ulu Langat und Ulu Kanching), ferner in Negri Sembilan (Titi) und in Perak (Bukit Rumpian, Gopeng, Kampar, Tronoh), in geringerem Maße in Pahang (Betong, Pulai). In den Nichtföderierten Malayenstaaten haben Kedah (Sungei Sintok) und Trengganu (Bukit Runtoh) beträchtliche Wolframerzförderung (SCRIVANOR, Min. Mag. **14**, 347 [1916]). Ausläufer des Vorkommens erstrecken sich noch nach Niederländisch-Indien (Billiton, Tikus, Singkap). Die größten, derzeit für die Weltproduktion wichtigsten Vorkommen Asiens liegen in China in den Provinzen Kiangsi (Kwangchou, am Singkiang und Tunkiang), Kwantung (Haifeng, Tanyulin) und in Hunan (Lufeng, Pu-ning, Kityang, vor allem in Wuhua).

In Amerika hat Canada in Neu-Braunschweig (Burnt Hill Brook), in Neu-Schottland (Stillwater Brook), am Yukan, in Manitoba (Falcon-Lake-Distrikt) und Britisch-Columbien (Hazleton-Distrikt bei Hardscrabble Creek und im Caribou-Distrikt bei Barkerville) Vorkommen. Die canadischen Vorkommen umfassen in der Hauptsache Scheelit. In den Vereinigten Staaten sind die bedeutendsten Vorkommen in Californien im Atolia-, Randsburg-Distrikt (Atolia, Osdick, Scheelite, Sunshine) und

in Colorado (Boulder, Gilpin). Es finden sich Wolfram und Scheelit. Weniger von Bedeutung sind die Vorkommen in Idaho (Golden Chest Mine bei Murray im Coeur d'Alene-Distrikt, Patterson Creek im Blue-Wing-Distrikt, Nelson-Prospect im Blaine-Distrikt), in Missouri (Einstein-Mine bei Fredericks-town), in Montana (bei Pony), in Arizona (Russellville, Benson, Johnson, Calabasas in Nevada (Oseeola Toy, Wheeler Peak, Cherry Creek), New Mexico (White Oaks Gold Mine), Süd-Dakota (Hill City, Lead), Utah (Linwood), Washington (Cathedral Peak, Cedar Canyon, Loon Lake), Alaska (Fairbanks, Nome). In Mexiko wird in Sonora Scheelit gefunden. In Argentinien liegen eine Reihe von Wolframvorkommen, vor allem im Süden des Landes im Concoran-Distrikt (Los Condores, Pisco Yacu, Cumbre, El Morro). Peru fördert Wolframerze im Tal des Chuquicari in den Departements von Ancachs und Libertad. Das wichtigste Vorkommen hier ist das von Huaura; daneben gibt es noch kleinere Vorkommen in der Gegend von Tarica. Chile besitzt in der Provinz Tacua Wolframerzvorkommen, die aber heute nicht von Bedeutung sind. Bolivien hat gute Wolframerzlagerstätten, hauptsächlich in den Provinzen Oruro (Quimza Cruz), Potosi (Sala-Sala) und La Paz. Brasilien fördert Wolframerze bei Encruzilhada im Staate Rio Grande do Sul.

Chemischer Aufschluß der Erze. Insoweit die Wolframerze nicht direkt auf Wolframlegierungen verschmolzen werden, müssen sie zur Herstellung aller übrigen, technisch verwerteten Wolframprodukte chemisch aufgeschlossen werden. Die verschiedenen chemischen Aufschlußmethoden führen sämtlich über Wolframsäure bzw. deren Verbindungen, da diese sechswertige Bindung des Wolframs die stabilste ist. Alle übrigen Wolframverbindungen werden erst aus der Wolframsäure bzw. deren Salzen hergestellt. Deshalb sind alle chemischen Aufschlußmethoden gleichbedeutend mit den Methoden zur Herstellung von Wolframsäure.

Es kommen grundsätzlich folgende Wege für den chemischen Aufschluß in Betracht: 1. Durch Säuren; 2. durch Sulfate, Sulfide oder Halogensalze; 3. durch Alkalien; 4. durch Chlorierung, die im folgenden besprochen werden sollen.

1. Saurer Aufschluß. Der Aufschluß mit Säure wird technisch bei der Verarbeitung von Scheelit verwendet. Das Erz, $CaWO_4$, wird mit Salzsäure umgesetzt nach der Gleichung: $CaWO_4 + 2\,HCl = CaCl_2 + WO_3 + H_2O$. Zu diesem Zwecke wird es auf etwa 10 000 Maschen gemahlen und in säurefesten Rührapparaten aus Granit, Steinzeug oder ausgeplatteten Eisenbehältern mit kochender, *konz.* Salzsäure behandelt. Zweckmäßig setzt man der Salzsäure noch einige % Salpetersäure oder 0,5% Braunstein zu. Der Aufschlußrückstand wird zur Entfernung des Calciumchlorids heiß gewaschen und die rohe Wolframsäure zur Trennung von der Kieselsäure bzw. der Gangart mit Ammoniak behandelt. Die erhaltene Lösung von Ammoniumwolframat wird in bekannter Weise durch Magnesiumsalze von Phosphor und Arsen, durch Schwefelammon von Kupfer u. s. w. befreit und dann entweder auf krystallisiertes Ammoniumparawolframat oder auf Wolframsäure verarbeitet (s. u.).

Es ist auch verschiedentlich vorgeschlagen worden, Wolframit sauer aufzuschließen, z. B. mit Salzsäure (Tokusei, *A. P.* 1 049 193 [1912]). Darnach behandelt man das Erz mit Salzsäure zur Auflösung von Eisen und Mangan und setzt dann *konz.* Chlorkalklösung zu, aus welcher durch allmähliches Einlaufenlassen von Salzsäure nascierendes Chlor entsteht, das den Aufschluß bewirkt. Andere Verfahren verwenden Schwefelsäure (Anjow, *A. P.* 1 483 567 [1923]; Butterfield, *E. P.* 10117 [1915]). Nach dem letzteren Verfahren wird das Erz mit 50%iger Schwefelsäure in Kochhitze behandelt und der Rückstand mit 30%iger Schwefelsäure dreimal nachgelaugt. Hierauf werden 20% der eingesetzten Erzmenge an Chlornatrium und 10% an Natriumsalpeter zum Rückstand zugesetzt und mit verdünnter Schwefelsäure zur vollständigen Lösung des Mangans und Eisens behandelt. Ferner wurde vorgeschlagen, Salpetersäure bzw. Chlorsäure zum Aufschluß zu verwenden (Kogyo, Kabushiki, Kaisha, *F. P.* 590 774 [1924]).

Alle diese Verfahren ergeben eine rohe Wolframsäure als Aufschlußrückstand. Die Weiterverarbeitung dieser Rohwolframsäure erfolgt dann durch Auflösung in Alkali u. s. w. (s. u.).

2. Erzaufschluß mit Chloriden, Sulfaten u. s. w. Verschiedentlich wurde der Aufschluß von Wolframerzen mit Chloriden bzw. Halogensalzen überhaupt vorgeschlagen. Weiss, Martin und Stimmelmayr (*Ztschr. anorgan. Chem.* 65, 323 [1910]) glühen mit gebranntem Kalk und Chlorcalcium, wobei Wolframkalk entsteht, während die Verunreinigungen in lösliche Verbindungen übergehen. Giles und Giles (*A. P.* 1 388 857 [1918]) schließen mit Alkalichloridlösungen unter Druck auf. Blanch (*D. R. P.* 330 987 [1920]) schließt mit Chlornatrium und Salpeter auf und versetzt dann mit verdünnter Schwefelsäure. Lubowsky (*A. P.* 1 410 584 [1920]) röstet mit Alkalichloriden mit dem Ziel, Verunreinigungen zu verflüchtigen; ebenso verfahren Marden und Westinghouse (*E. P.* 173 236 [1921]), Becket und Read (*A. P.* 1 705 655 [1928]), Ekeley und Stoddard (*E. P.* 122 264 [1918]). Auch der Aufschluß mit Alkalisulfat und Kohle unter Zusatz von wenig Soda (1 Tl. Erz, 0,3 Tl. technisches Natriumsulfat, 0,1 Tl. Soda, 0,1 Tl. Koks) wurde vorgeschlagen. Erwähnt sei noch der Aufschluß

von Wolframerz mit Sulfaten bzw. Bisulfaten (CLOTTEN, *D. R. P.* 141 811 [1903]; ELEKTROCHEM. FABR. KEMPEN, *D. R. P.* 149 556 [1904]), ferner die Verwendung von Schwefelalkalien (MENNICKE, Metallurg. des Wolframs, 168).

3. *Aufschluß durch Alkali.* Für Wolframit sind alle diese Verfahren technisch nicht von Bedeutung, vielmehr wird Wolframit heute ausschließlich alkalisch aufgeschlossen.

a) Allgemein üblich ist der Aufschluß von Wolframit mit Soda (JONES, *Chem. metallurg. Engin.* **22**, 9 [1920]; GENERAL ELECTRIC, *A. P.* 1 535 019 [1920]; BALKE, ebenda **26**, 1141 [1922]; SINGTON, *Engin-Mining Journ.* **109**, 879 [1920]; GORDON und SPRING, *Ind. engin. Chem.* **16**, 555 [1924]). Der Aufschluß erfolgt in Flammöfen, ähnlich den für Chromerze benutzten (Bd. **III**, 402) oder wie sie MENNICKE (s. Literatur) beschreibt. Unzweckmäßig sind Flammöfen, die als Herdsohle eine Stahlplatte haben, welche von oben und unten durch die Flamme erhitzt wird; durch sulfidische Bestandteile des Erzes wird die Platte stark angegriffen und bald unbrauchbar. Weit besser sind Öfen (Abb. 154) mit einer Schmelzschale aus hochbasischen, feuerfesten Steinen, die völlig in einem starkwandigen Eisenkasten liegen; beide Feuerbrücken sind durch Luftzüge gekühlt. Die Feuergase streichen nur über die Schale hinweg und gehen von da direkt durch den Fuchs in den Schornstein ab. In Amerika sind für einen kontinuierlichen Aufschluß Drehrohröfen mit Gas- oder Ölfeuerung eingeführt (GORDON und SPRING, a. a. O., S. 557). Letztere verdienen dann vor dem Flammofen den Vorzug, wenn man in der Lage ist, Erze stets gleichen Ursprungs zu bearbeiten. Ist dies nicht der Fall, also das Rohmaterial in der Qualität wechselnd, so ist der Flammofen besser am Platz, in dem man den Verlauf des Aufschlusses genauer beobachten kann.

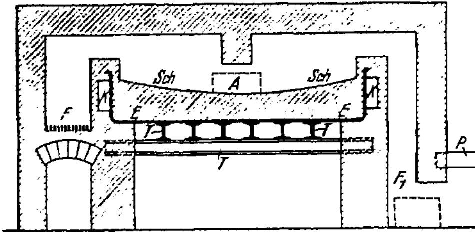


Abb. 154. Flammofen zum Verschmelzen von Wolframerzen. *A* Arbeitstür; *E* Eisenkasten; *F* Feuerung; F_1 Fuchs; *K* Luftkühlung; *Sch* Schmelzschale; *P* Trockenplateau; *T* Eisenträger.

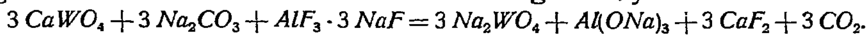
Wolframitkonzentrate sind als Stückerz oder feines Erz im Handel. Stark schwefel- und arsenhaltige Erze müssen vor ihrer Verarbeitung abgeröstet werden (s. o.). Feine Erze können oft direkt verschmolzen werden, stückige werden in Kugelmühlen zu grobem Pulver vermahlen. Die Soda wird von Hand oder in einer Mischvorrichtung mit dem gemahlenen Erz vermengt; die Charge wird, um die Staubbildung zu beschränken, etwas angefeuchtet und in der glühenden Ofenschale gleichmäßig ausgebreitet. Nach dem Schließen der Arbeitstür liegt sie eine halbe Stunde, wird dann gewendet und, wenn das Schmelzen vorschreitet, zeitweilig gut durchgerührt. Die Ofentemperatur wird auf etwa 850° gehalten. Das Verhältnis von Soda zu Erz ist wechselnd und ist bei geringeren Erzen prozentual höher zu bemessen als bei guten. Bei normalen Erzen braucht man für 210 *kg* Wolframit etwa 90 *kg* trockene Soda. Eine Zugabe von Salpeter hat sich als nicht notwendig erwiesen. Die Schmelzschale ist etwa 2 *m* im Quadrat, ihr Stichmaß 100 *mm*. Die Kohlensäure der Soda entweicht langsam; nach $2^1/_2{}^h$ ist die Schmelze gar und kann in eine Karre abgezogen werden, aus der sie nach dem Erkalten gestürzt wird. In 24^h können 9–10 Schmelzen gemacht werden. Der nötige Sodazusatz wird am besten durch eine Probeschmelze ermittelt. Man löst von ihr eine Durchschnittsprobe und versetzt die filtrierte wässerige Lösung mit Chlorcalciumlauge. Der ausgefällte wolframsaure Kalk soll, abfiltriert, lufttrocken, etwa 10% kohlensauren Kalk im SCHEIBLERschen Apparat zeigen. Bei normalen Erzen erreicht man auf diese Art einen Aufschluß von mindestens 99% der im Erz vorhandenen Wolframsäure.

Nach WITTER (*D. R. P.* 306 427 [1916]) hält man zur Entfernung des Zinns aus den Erzen die Aufschlußtemperatur möglichst niedrig, wobei keine löslichen Stannate entstehen (s. auch BECKET, *Engin-Mining Journ.* **114**, 1171 [1922]). GREGORY und MURRAY (*E. P.* 623 275 [1926]) empfehlen, bei

der Verarbeitung zinnhaltiger Erze der Schmelzmischung Kohlefein zuzusetzen. Nach HEMPEL (*D. R. P.* 221 062 [1907]) laugt man feingepulverten Wolframit unter 6 *Atm.* Druck 4h bei 180° mit Alkalilauge unter Zusatz von Ätzkalk. Dieser soll die Kieselsäure, das Zinn und Mangan binden. Ein Überschuß von Ätzkalk, der auch Wolframsäure aufnehmen würde, ist zu vermeiden. Das Verfahren hat keine Bedeutung erlangt.

Wohl aber ist von technischer Bedeutung, daß der alkalische Naßaufschluß von Wolframit mit Natronlauge auch ohne Druck mit guter Ausbeute gelingt, wenn das Erz mindestens auf 200 Maschen zerkleinert wird (GERO und IREDELL, *Chem. metallurg. Engin* **35**, 412 [1928]).

b) Der alkalische Aufschluß von Scheelit mit Soda ist viel schwieriger als der von Wolframit. Er gelingt aber in für die Praxis befriedigendem Maße, wenn man ihn unter Kieselsäurezuschlag nach folgender Gleichung vornimmt: $CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2WO_4 + CaSiO_3 + CO_2$. Hierbei muß trotzdem mit einem sehr erheblichen Sodaüberschuß gearbeitet werden. Im Betrieb nimmt man für einen hochprozentigen Scheelit mit etwa 70% WO_3, wie er meist vorliegt, etwa folgende Mengen: 150 *kg* Scheelit, 100 *kg* Soda und 20 *kg* reinen Sand. Vor seiner Verarbeitung muß dieses Erz jedoch zu einem ganz besonders feinen Pulver vermahlen werden. Nach Versuchen von TH. GEUTHER erreicht man auch einen vollständigen Scheelitaufschluß mit Soda durch Zuschlag von Kryolith nach der Gleichung:



$$3\,CaWO_4 + 3\,Na_2CO_3 + AlF_3 \cdot 3\,NaF = 3\,Na_2WO_4 + Al(ONa)_3 + 3\,CaF_2 + 3\,CO_2.$$

Der Preisfrage halber hat dieses Verfahren nur in besonderen Fällen Bedeutung.

c) Der Aufschluß von Hübnerit und Ferberit kommt seltener in Frage. Während der Hübnerit, ähnlich dem Scheelit, mit Soda schwer vollständig aufgeschlossen wird, gelingt dies beim Ferberit leicht.

Mit Natriumwolframat vollgesogene Schamottesteine aus Ofenabrissen, Scherben von Tiegeln, in denen Wolframsäure zur Metallherstellung vorgeglüht wurde, sowie Flugstaub aus dem Ferrowolframbetrieb fallen in namhaften Mengen ab. Alle diese Materialien sind wie Erze zu verarbeiten und unter Berücksichtigung der Analyse die anzuwendende Soda zu bemessen.

Wolframschlacken dagegen, welche Wolframmetall und Ferrowolfram nur fein verteilt enthalten dürfen, brauchen, obwohl fein gemahlen, zu ihrem Aufschluß außer der Soda noch einen Zusatz von Natriumnitrit oder, was billiger ist, von Salpeter und gemahlenem Koks.

d) Auslaugen der Wolframerzschmelze. Das in Karren gezogene, gare Schmelzgut wird nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen oder in einem Backenbrecher grob gebrochen. Bei Anwendung eines Drehrohrofens ist es möglich, die flüssige Schmelze direkt in Wasser tropfen zu lassen. Hierdurch spart man das Zerkleinern und nutzt die Wärme der Schmelze zu ihrer Lösung in Wasser aus (GORDON und SPRING, l. c. S. 557). Die Schmelze enthält die Wolframsäure als lösliches Natriumwolframat, welches ihr in Laugereien mit heißem Wasser entzogen wird. Stehende Laugereien mit Siebkästen sind nicht zweckmäßig, da in diesen das Durcharbeiten des Materials, seiner Schwere halber, zu viel Kraft erfordert. Man laugt zweckmäßig in einem starkwandigen Eisenkasten, in den zur Aufnahme der Schmelze eine sich drehende, horizontal gelagerte Siebtrommel zur Hälfte eintaucht. Die Lösung erfolgt leicht, wenn das Wasser durch Dampf erhitzt worden ist. Ist alles gelöst, läßt man absitzen, zieht zunächst die überstehende wolframat- und sodahaltige Lauge ab und befördert sie in einen hochstehenden Vorratskasten. Der schlammige Rückstand, der bei der Verarbeitung von Wolframit aus Eisen-Mangan-Oxyden, bei der Verschmelzung von Scheelit aber aus Calciumsilicat besteht, wird auf den mit Sackleinen bespannten Rahmen einer eisernen Vakuumnutsche durch eine nahe dem Boden der Laugerei befindliche Öffnung mit Krücken gezogen. GORDON und SPRING (l. c.) verwenden ein Vakuumzellenfilter (Bd. V, 364) mit Doppelfiltertuch. Je nach dem weiter einzuschlagenden Verfahren gehen die Waschwässer entweder mit in den Vorratskasten oder werden zu einer neuen Auslaugung verwandt. Der Schlamm

auf der Nutsche wird auf unaufgeschlossene Wolframsäure geprüft. Zuweilen läßt sich diese mit Sodalauge herauslösen, anderenfalls wird der Schlamm gesammelt und noch einmal besonders mit einer angemessenen Menge Soda im Ofen geglüht. Kupfer, Wismut, Blei und auch Zinn bleiben im Rückstand. Dieses, meist als Zinnstein vorhanden, wird durch den geringen Sodaüberschuß kaum angegriffen, ebenso die Kieselsäure bei der Schmelze. Wolframfreie Zinnrückstände sind verkäuflich. Das Wismut kann durch Salzsäure aus den Rückständen herausgelöst werden. Eventuell gelöste Kieselsäure wird entfernt durch Einrühren von technischem WO_3 (HERRENSCHMIDT, *F. P.* 334 333 [1903]) oder durch Neutralisieren mit H_2SO_4 (PERRET, *D. R. P.* 264 373 [1910]) oder durch partielle Fällung mit Kalkmilch (GILES und GILES, *A. P.* 1 293 402/4 und 1 388 857 [1918]).

Von hier ab führen zur Weiterverarbeitung der Wolframatlaugen auf technisch reine Wolframsäure zwei Wege. Der eine Weg führt über die Herstellung von wolframsaurem Kalk zur Wolframsäure, der zweite benutzt die Wolframatlaugen direkt oder die aus diesen gewonnenen Krystalle von wolframsaurem Natrium zur Überführung in Wolframsäure durch starke Säuren, insbesondere Salzsäure. Beide Wege werden in der Technik eingeschlagen.

e) Bereitung des wolframsauren Kalks. Will man mit wolframsaurem Kalk als Zwischenprodukt arbeiten, so werden die Schmelzlaugen mit den Waschwässern so weit vereinigt, daß sich eine höchstens 20° *Bé* starke Lösung ergibt. Zu deren Ausfällung wird eine Chlorcalciumlauge genommen, welche aus einer vorhergehenden Zersetzung abfiel. Diese stark saure Lauge wird vorher mit überschüssigem gelöschten Kalk versetzt und vom Schlamm klar abgepreßt. In einem Rührwerk läßt man bei 50—60° das Chlorcalcium zur Wolframatlauge fließen, wodurch man eine völlige Ausfällung und einen körnigen wolframsauren Kalk erhält, der sich in der Filterpresse gut trocken blasen läßt. Nach IREDELL (*A. P.* 1 796 026 [1929]) ist für die vollständige Fällung eine Alkalität von 0,3% (mit Phenolphthalein gemessen) erforderlich; andererseits setzt sich der Niederschlag bei einer Alkalität von über 0,7% schlecht ab. In gut absitzender, krystallinischer Form erhält man Calciumwolframat, indem man eine Natriumwolframatlösung von 120—150 *g* Na_2WO_4/l unter lebhaftem Rühren mit verdünnter Salzsäure abstumpft bis zu der angegebenen Alkalität von 0,3—0,7% und dann mit Chlorcalcium fällt.

f) Zersetzung des wolframsauren Kalks. Die Zersetzung des wolframsauren Kalks nimmt man in eisernen Zylindern vor, die mit säurefesten Fassonsteinen, welche mit säurefestem Kitt vermauert sind, ausgekleidet sind. In die Zersetzungsgefäße gibt man bis zu $^1/_3$ ihrer Höhe rohe, möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure von 22° *Bé*, die durch direkten Dampf erhitzt wird, der mittels eines Jenaer Verbrennungsglasrohrs eingeleitet wird. Jedes Gefäß trägt einen Deckel mit einer Öffnung für ein weites säurefestes Tonrohr, durch das die entweichenden Salzsäuredämpfe abgesaugt werden, und einer 2. Öffnung zum Aufsetzen eines absperrbaren Holztrichters, durch welchen der nur noch wenig feuchte wolframsaure Kalk eingetragen wird. Der stets in diesem enthaltene kohlensaure Kalk wirkt günstig, weil er das Material beim Einfallen in die Säure auseinandertreibt. Nach dem Eintragen des Kalkwolframates läßt man den Dampf noch 2^h wirken und stellt ihn dann ab. Man läßt der gebildeten Wolframsäure Zeit, sich über Nacht abzusetzen, und zieht dann die überstehende Salzsäure klar ab; auf diese Weise gewinnt man einen großen Teil derselben zurück, aus dem durch Zugabe von gelöschtem Kalk wieder Chlorcalciumlauge gewonnen wird (s. o.). Die im Zersetzungsgefäß verbliebene Wolframsäure wird mit Wasser verrührt und das Gefäß mit ihm fast gefüllt. Unter Fortsetzen des Rührens wird der dünne Schlamm nunmehr auf ein Filter gezogen, das mit Hilfe von wenig Vakuum die saure Chlorcalciumlösung von der Wolframsäure trennt. Durch mehrfache Wasserzugabe wird sie kalkfrei gewaschen. Wenn der oben angegebene Fabrikationsgang genau eingehalten wird, erhält man eine dichte,

körnige Wolframsäure von hochgelber Farbe, die sich gut auswaschen läßt. Die als Vakuumnutschen ausgebauten Filter sind mit Hartgummi ausgekleidete Eisenkästen in den Maßen von etwa 3 × 1,5 × 0,5 *m*; die Filterfläche besteht aus säurefesten SCHULERschen Filtersteinen, die mit Säurekitt verbunden sind und auf säurefesten Bogensteinen ruhen. Das Trocknen der Wolframsäure geschieht auf hölzernen oder emaillierten Horden in Kanaltrocknern oder auf einem dem Schmelzofen angegliederten Plateau von 15 *m* Länge, das mit gußeisernen Platten bedeckt ist. Zu seiner Beheizung sind die abziehenden Feuergase des Ofens völlig ausreichend. Die getrocknete Wolframsäure, welche auf Metall weiterverarbeitet werden soll, darf nicht mehr als 0,15% CaO enthalten, was man bei der Zersetzung mit Salzsäure nur erreichen kann, wenn diese nicht mehr als 0,8 *Vol.-%* Schwefelsäure enthält; im übrigen genügt handelsübliche, rohe, arsenfreie Salzsäure von 22° *Bé*.

g) Der zweite Weg der Herstellung technisch reiner Wolframsäure ist die direkte Zersetzung von wolframsaurem Natrium oder seinen unmittelbar aus dem Erzaufschluß gewonnenen Lösungen.

Eine eingehende Beschreibung der Wolframsäureherstellung aus Natriumwolframatlaugen – fast ganz auf mechanischen Betrieb eingestellt – haben GORDON und SPRING (*Ind. engin. Chem.* **16**, 555 [1924]) gegeben. Die zur Zersetzung gelangende Lauge enthält etwa 254 *g* wolframsaures Natrium im *l*. Sie wird auf 100° erhitzt und dann in Salzsäure von 20° *Bé* einfließen gelassen, die, auf 60° erwärmt, sich in einem Steinzeugtopf befindet, der mit Hilfe eines Ölbades auf 138° erhitzt wird. Während der Zersetzung soll die Temperatur 105° betragen. Der sich auf dem Boden absetzende Wolframsäureschlamm wird durch Druckluft in Holzbottiche mit Rührwerk befördert und in ihnen kontinuierlich gewaschen. Aus den Abwässern, die noch Wolframsäure enthalten, wird diese als wolframsaurer Kalk gefällt, der dann wieder zu Wolframsäure zersetzt wird (s. S. 524). Der gewaschene Wolframsäureschlamm wird entweder mit Hilfe von Filterpressen oder durch Zentrifugieren (SINGTON, *Engin-Mining Journ.* **109**, 879 [1920]) von der Flüssigkeit abgetrennt. Das Trocknen der Wolframsäure erfolgt nach GORDON und SPRING auf einer mit Dampf geheizten Drehtrommel aus säurefest emailliertem Stahl; die trockene Masse wird durch entsprechend angebrachte Schaber laufend abgekratzt.

h) Chemisch reine Wolframsäure. Die aus dem Scheelit durch alkalische Aufschlüsse nach einem der beschriebenen Verfahren gewonnene technisch reine Wolframsäure eignet sich besonders gut zur Weiterverarbeitung auf chemisch reine Säure; es läßt sich aber auch die aus dem Wolframit erhaltene verwenden. Da die chemisch reine Wolframsäure nur in beschränkten Mengen gebraucht wird, wird auch vielfach noch Scheelit direkt mit reiner Salzsäure zersetzt (s. S. 521).

Die Reinigung der gewöhnlichen Wolframsäure geschieht, wie folgt: Die gut abgesaugte, aber noch feuchte Säure enthält etwa 50% WO_3; von dieser übergießt man in einem 400 *l* fassenden Steintopf 100 *kg* mit etwa 45 *kg* 25%igem Salmiakgeist, rührt rasch und kräftig durch und stellt durch Zugabe von etwas Wasser die Lösung, kalt gemessen, auf 14–15° *Bé* ein. Zur Entfernung von arseniger Säure wird diese zunächst durch einen Luftstrom oder durch etwas Persulfat oxydiert. Darauf fällt man durch Zugabe von ein paar *l* Magnesiamixtur das Arsen (s. EKELEY und STODDARD, *E. P.* 122 264 [1918]) aus und läßt nach häufigerem Umrühren einige Tage stehen. Zum Ausfällen chemisch reiner Wolframsäure aus dieser Lösung beschickt man einen in einem Öl- oder Chlorcalciumbad stehenden Steinzeugtopf mit reiner Salzsäure von 14° *Bé*, erhitzt auf über 100° und läßt die Wolframatlauge sehr langsam einfließen, damit sich die Temperatur hält. Der Vorgang dauert mehrere Stunden. Sind Molybdän und Eisen vorhanden, so entfernt man diese aus der gewaschenen Säure durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure. Um eine schöne Farbe zu erzielen, wäscht man die reine Wolframsäure mit salpetersäurehaltigem Wasser nach.

Die getrocknete, hydratische Säure enthält etwa 92,8% WO_3. Durch Glühen derselben in Quarzglasschalen erhält man das Anhydrid.

i) Gewinnung von Natriumwolframat. Die Schmelzlaugen der sodaalkalischen Erzaufschlüsse, welche mit etwa 20° *Bé* abfallen, werden in eisernen Pfannen mit Dampfschlangen eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Haut zeigt, was bei einer Laugenkonzentration von etwa 45° *Bé* der Fall ist. Da sie Eisen nicht angreift, kann die Lauge in eiserne Kästen oder Kessel gezogen werden, in denen man das Salz auskrystallisieren läßt. Die Mutterlaugen kann man mehrfach benutzen, eindampfen und frische Lauge nachziehen. Die erste Lauge gibt ein sehr reines Salz, wenn man durch Einleiten von Kohlensäure die stets vorhandene Soda vorher als Bicarbonat entfernt hat. Die späteren mit frischen Schmelzlaugen verstärkten Mutterlaugen von der ersten Krystallisation geben die technische Ware. Genügt das direkt gewonnene Salz nicht den Anforderungen für chemisch reine Ware, so muß man es umkrystallisieren, was aber selten nötig ist.

GORDON und SPRING (l. c., S. 558) dampfen die vorerhitzte Schmelzlauge in Vakuumapparaten bis auf 46° *Bé* ein, was einem Gehalt an WO_3 von 500 *g/l* entspricht, leiten die Lösung in ein Zwischengefäß und von da über eine sich drehende Kühltrommel. Das entstehende feine Salz ist wolframsaures Natrium ($Na_2WO_4+2H_2O$).

Die auf einem der angegebenen Wege gewonnenen Krystalle werden in Zentrifugen geschleudert, gewaschen und getrocknet, worauf sie verkaufsfähig sind.

Interessant ist das Verfahren von PEARSON, CRAIG und DURELCO (*E. P.* 185 842 [1921]), wonach Wolframerz bzw. wolframhaltige Materialien elektrolytisch aufgeschlossen werden durch anodische Behandlung (Nickel- oder Molybdännickel-Anode) in 25%iger Natronlauge als Elektrolyt. Hierbei bilden Eisen und Mangan unlösliche Oxyde, während Wolframsäure in Lösung geht.

4. Aufschluß durch Chlorieren. Die Trockenaufschlußverfahren mit Chlor benutzen die Flüchtigkeit der Wolframchloride zur Trennung des Wolframs von seinen Verunreinigungen.

JANNASCH und LEISTE (*D. R. P.* 266 973 [1910]) chlorieren in einem Strom von CCl_4 oder damit beladenen indifferenten Gasen, wobei das feinstgepulverte Erz zwecks Auflockerung mit Quarzsand vermischt wird. BURÉ (*F. P.* 522 772 [1920]) behandelt mit Chlor bei 1000°. DYSON und AITCHISON (*E. P.* 176 428/29 [1920]) behandeln mit *Cl* oder *HCl* oder Mischungen beider Gase derart, daß zunächst bei 600° das Zinn getrennt verflüchtigt wird, dann bei 1000° das Wolfram, Eisen und Mangan; die Mischung dieser Chloride wird in Wasser geleitet, wobei Wolframsäure abgeschieden wird, während Eisen und Mangan in Lösung gehen. DEPARTMENT OF SCIENT. IND. RESEARCH (*E. P.* 134 891) erhitzt im trockenen Chlorstrom auf 300° und fängt die Dämpfe in angesäuertem Wasser auf, wobei Wolframsäure abgeschieden wird. Einen neuen Gedanken bringt das *D. R. P.* 532 991 [1931] (*I. G.* und POKORNY). Darnach wird Wolframit mit einer Mischung von Chlor mit überschüssigem Wasserstoff (also eigentlich $HCl+H$) bei 900–1000° behandelt mit dem Erfolg, daß die Verunreinigungen aus dem Erz (*Sn, Cu, Bi, As, Mn* und ein großer Teil des *Fe*) in Form ihrer Chloride abgehen, während das stärker dissoziierte Chlorid des Wolframs in Gegenwart des Wasserstoffüberschusses nicht existenzfähig ist und Wolfram in metallischem Zustand, nur mit der Kieselsäure der Gangart verunreinigt, im Chlorierungsrückstand verbleibt.

Die Chlorierungsverfahren stellen sämtlich sehr hohe Ansprüche an Baustoff und Apparatur und sind bisher nicht mit technischem Erfolg angewendet worden. Da aber heute eine ganze Reihe sehr widerstandsfähiger metallischer und keramischer Baustoffe zur Verfügung stehen, kann eine befriedigende technische Lösung der Materialfrage immerhin erwartet werden.

Herstellung von Wolframmetall. Diese kann erfolgen durch Reduktion von WO_3 mit Kohle, mit Metallen, durch thermische Reduktion von Halogensalzen, durch Elektrolyse und mit Hilfe von Gasen. Für den Großbetrieb ist ausschließlich Wolframsäure Ausgangsmaterial, und als Reduktionsmittel dienen Kohle, Metalle und Gase.

1. Reduktion mit Kohle. Diese führt immer zu carbidhaltigem Wolframmetall, doch ist gerade die Kohlenreduktion sehr billig und auf fast alle Wolframverbindungen anwendbar, so daß sie für die Herstellung von technischem Wolfram-

metall für metallurgische Zwecke noch heute verwendet wird. Eine ganze Reihe von Patenten haben die Kohlereduktion von Wolframmetall zum Gegenstand.

STERNBERG und DEUTSCH reduzieren Scheelit mit Holzkohle zum Zwecke der Wolframisierung von Eisen und anderen Metallen (*D. R. P.* 69704 [1890]; 72901 [1892]; s. auch VANDENBERGHE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **11**, 385 [1896]). BUTTERFIELD (*E. P.* 16562 [1915]) erhitzt die brikettierte Mischung von Scheelit mit 12–13% Holzkohle im Graphittiegel auf 1100–1200° und trennt aus der zerkleinerten Schmelzmasse das Wolframmetall durch Ausschütteln. BURÉ (*F. P.* 522718 [1920]) reduziert Wolframit mit einem Zusatz von 25% Holzkohle und schlämmt das Metall aus der zerkleinerten Schmelzmasse aus. HEAD (*E. P.* 155600 [1917]) brikettiert 66 Tl. Alkaliwolframat, 25 Tl. Chlorammonium und 9 Tl. Holzkohle oder Anthrazit und erhitzt in einem Retortenofen 15^h auf 1000 bis 1150°. Das Endprodukt ist ein mit Alkalichlorid vermischtes Wolframpulver, welches durch Auswaschen gereinigt werden kann. SOCIÉTÉ ELECTROMÉTALLURGIQUE (*F. P.* 432721) reduziert mit Kohle, jedoch in einer *CO*-Atmosphäre, um die Carbidbildung möglichst zu verhindern.

Die heute noch übliche Kohlereduktion von Wolframmetall arbeitet folgendermaßen: Das Ausgangsprodukt ist eine technische Wolframsäure, wie sie nach S. 524 hergestellt wird. Sie wird nach vollkommener Entwässerung mit feinstgepulverter Kohle vermischt, u. zw. erfordern 100 *kg* etwa 98%ige Wolframsäure 15,5 *kg* Holzkohle. Um eine Entmischuug zu vermeiden, werden organische Bindemittel, wie Stärke, Kolophonium, Hartpech u. s. w., zugesetzt (MENNICKE, Wolfram, S. 220). Die Reduktionskohle soll möglichst aschenarm sein und insbesondere möglichst frei von Alkali, Schwefel und Eisen (Pechkoks); als Reduktionsgefäße dienen Tongraphittiegel, in die die Mischung fest eingestampft wird. Vorteilhaft ist es, die Mischung im Tiegel noch mit einem Gemenge aus Kohlenpulver und Hartpech zu bedecken, wodurch sich beim Erhitzen eine sehr gut schützende Kohlekruste über dem Tiegelinhalt bildet. Auf alle Fälle müssen die Tiegel dicht zugedeckt werden, was man am besten durch Verschmieren der Deckel mit Lehm erreicht. Die Erhitzung der Tiegel erfolgt, je nach der Größe der Produktion, entweder in einfachen Kokstiegelwindöfen oder in Tiegelflammöfen oder auch in Regenerativöfen (MENNICKE, S. 224),; sie verläuft langsam innerhalb von $8-10^h$ auf 1300 bis 1400°; dann erhält man ungefähr 8^h diese Temperatur und läßt ebensolange wieder abkühlen, so daß ein Reduktionsgang etwa 24^h dauert. Das Anwärmen und Abkühlen der Tiegel muß wegen der Gefahr des Springens sehr vorsichtig erfolgen; dann aber kann man die Tiegel mehrfach benutzen. Aus den erkalteten Tiegeln wird die grauschwarze, gesinterte Reaktionsmasse herausgekratzt, gemahlen, geschlämmt und gewaschen. Hierdurch werden überschüssige Holzkohle sowie die sonstigen spezifisch leichten und löslichen Verunreinigungen von dem schweren Wolframmetall getrennt. Das erhaltene Metallpulver ist feinkrystallinisch, grauschwarz und wird als solches oder in gesinterten Brocken oder in Preßlingen der Verwendung in der Stahlindustrie zugeführt. Eine gebräuchliche Handelsanalyse ist: 97–99% *W*, 0,2–0,3 *C*, Rest *Fe*, SiO_2, Al_2O_3. Das *spez. Gew.* liegt bei 16,5–17,0. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß etwa 10% Alkali in der Wolframsäure für die Reduktion nicht schaden.

Um die Carbidbildung zu vermeiden, nimmt JOHNSON (*D. R. P.* 246182 [1910]) die Reduktion in Muffeln vor, die abwechselnd mit Wolframsäure und Holzkohlenpulver in Schiffchen beschickt sind. Durch die in den Muffeln anfangs vorhandene Luft wird mit der Holzkohle *CO* gebildet, welches seinerseits die Wolframsäure reduziert. Die entstandene Kohlensäure bildet mit der Holzkohle wieder *CO* zurück u. s. f. Durch Entkohlung von zunächst hergestelltem carbidhaltigem Metall mittels Temperns wollen LOHMANN und HECKMANN (*D. R. P.* 306364 [1915]) ein kohlenstofffreies Wolframmetall, insbesondere Formkörper aus solchem, herstellen. Interessant, wenn auch technisch ohne Belang, ist ein Vorschlag der WESTINGHOUSE COMPANY (*D. R. P.* 199107 [1906]), Wolframsäure mit organischen Hydroxylverbindungen (Glycerin, Äthylenglykol) anzukneten und durch mehrstündige Erhitzung auf Rotglut zu reduzieren.

Die Reduktion mit Kohle wird auch als Vorstufe für die Herstellung von Reinmetall verwendet, indem man chemisch reine Wolframsäure zunächst mit einer für die vollständige Reduktion nicht ausreichenden Menge Kohle vorreduziert und dann mit Wasserstoff zu Ende reduziert. Der Zweck dieses Verfahrens ist, teuren Wasserstoff zu sparen.

2. Reduktion mit Metallen. Die aluminothermische Reduktion (Bd. **I**, 317) von Wolframit versuchten WEISS und MARTIN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 279 [1910]) ohne Erfolg. Es ergaben sich immer

Eisen-Mangan-Wolfram-Legierungen oder, bei Verwendung kleinerer Mengen Aluminium, schlechte Ausbeuten mit ungenügender Trennung von der Schlacke. ARRIVAUT (*Chem.-Ztg.* **30**, 1120 [1906]) reduzierte (aus Hübnerit) zuerst eine Mangan-Wolfram-Legierung, aus der dann das Mangan durch Behandlung mit Säuren herausgelöst werden kann. Die Reduktion von Wolframsäure mit Aluminium nach GOLDSCHMIDT (*A. P.* 1 235 969 [1917]), geht zu heftig vor sich und muß gedämpft werden durch Zuschlag von etwa 1/4 der Wolframsäuremenge an CaO und CaF_2. FELDER-CLÉMENT (*E. P.* 187 375 [1921]) wählt für die Reduktion mit Aluminium die Anordnung derart, daß die Wolframsäure in ein Aluminiumrohr eingefüllt wird, anstatt das Aluminium mit der WO_3 zu mischen. Die Reaktion geht dann weniger heftig vor sich. Praktische Bedeutung haben die aluminothermischen Methoden nicht gewinnen können.

Die Reduktion mit Ferrosilicium geht nicht exotherm vor sich, sondern erfordert Wärmezufuhr. NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 169 [1908]) trägt das Gemisch von WO_3 oder Wolframit mit Ferrosilicium in ein geschmolzenes Gemisch von $Al_2O_3 + CaO$ ein. BECKET (*A. P.* 854 018 [1905]; 930 024 [1909]; 930 027 [1909]) schmilzt die Mischung von WO_3 oder *W*-Erz mit Ferrosilicium im elektrischen Ofen nieder. Die Siliciumreduktion liefert wirtschaftlich günstig ein kohlenstofffreies Produkt und wird praktisch angewendet.

Eine besondere Form der silicothermischen Reduktion stellt das Verfahren von GIN (L'Électricien **32**, 107 [1906]) dar, nach welchem zuerst ein Silicid, W_2Si_3, hergestellt wird und dieses dann mit Wolframkalk oder Natriumwolframat und Kalk im elektrischen Ofen verschmolzen wird. BECKET (*A. P.* 1 705 655 [1928]) reduziert das Erz in einer Schmelze mit Alkali- und Erdalkalichloriden (welche mit den Verunreinigungen flüchtige Verbindungen bilden) durch Silicium unter Zuschlag von MnO_2 oder $NaNO_3$. Die ELECTRIC FURNACE AND SMELTING COMPANY (*D. R. P.* 247 993 [1911]) reduziert Wolframsäure mit Ferrosilicium und Calciumcarbid derart, daß Calciumcarbid in für eine vollkommene Reduktion unzureichender Menge verwendet wird und die Endreduktion durch Silicium erfolgt. Die Reduktion erfordert aber Temperaturen von 2800 bis 2900°. Mit Calciumcarbid allein reduziert BECKET (*A. P.* 898 173 [1908]).

Die Reduktion mit Hilfe von Calcium wurde von BURGER (Diss. Basel 1907) und KUŽEL und WEDEKIND (*F. P.* 419 043 [1909]) ausgeführt. Man erhält hierbei ein amorphes, sehr feinpulveriges Metall, das besonders für die Herstellung von Wolfram-Fäden nach dem Paste-Verfahren geeignet ist. Die Reduktion mit Zinkstaub im geschlossenen Gefäß liefert ein ähnliches Produkt (ZERNING, *A. P.* 1 019 581 [1906]; ZIRKON GLÜHLAMPENWERK DR. HOLLEFREUND & CO., *D. R. P.* 221 899 [1906]; KAHLENBERG, *Trans. amer. electrochem. Soc.* **46**, 181 [1924]). KAHLENRERG reduziert Wolframsäure in einer Schmelze von KCl und $NaCl$ mit Zink bei 800°.

PACZ (*E. P.* 337 160 [1929]) reduziert mit Silber bei solchen Temperaturen, daß das gebildete Silberoxyd sich verflüchtigt und wieder gewonnen werden kann. Erwähnt sei noch die Reduktion mit Bor (BECKET, *A. P.* 930 028 [1909]) und mit Titan (HAUFFARD und ELECTROMETALLURGICAL COMP., *A. P.* 992 422 [1910]).

3. Thermische Reduktion von Halogensalzen. PRING und FIELDING (*Journ. chem. Soc.* **95**, 1497 [1919]) reduzieren WCl_6 an einem glühenden Kohlenstab bei Temperaturen oberhalb 1000° (s. auch KOREF, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1325 [1928]). BURÉ (*F. P.* 522 772 [1920]) reduziert WCl_6 durch Wassergas bei 1200°.

4. Elektrolyse. KAHLENBERG (*Trans. amer. electrochem. Soc.* a. a. O.) zersetzt eine Schmelze von 1 Mol WO_3 auf 20 Mole $NaCl$ (gegebenenfalls mit 10–15% KCl-Zusatz) und erhält eine Wolframmetallabscheidung, in einem Fall sogar in zusammenhängender Form. MANN und HALVORSEN (*Trans. amer. electrochem. Soc.* **45**, 493 [1924]) verwenden Lithiumchlorid als Elektrolyt mit Wolframanoden und Eisenkathoden. KEYES (*A. P.* 1 293 117 [1914]) elektrolysiert eine Lösung von Wolframsäure in geschmolzener Borsäure bei 1200–1400° und erhält an der Wolframdrahtkathode einen duktilen Metallniederschlag. Die Elektrolyse von geschmolzenem Natriumwolframat studierte VAN LIEMPT (*Ztschr. anorgan. Chem.* **122**, 175 [1922]; **143**, 285 [1925]; *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 209 [1925]). Bei 950° erhält man mit 15 *Amp./cm*² pulveriges, metallisches Wolfram. Man arbeitet mit Ferrochrom- oder Nickelchrom-Tiegeln als Kathode und Wolfram als Anode. Das gewonnene Metall enthält 99,3% *W*, 0,26% *Si*, 0,3% Alkali. Der *Si*-Gehalt kann durch Flußsäure entfernt werden. PHILIPS und VAN LIEMPT (*D. R. P.* 432 517, 432 518 [1926]) verwenden das bei 490° schmelzende Lithiumwolframat und erhalten durch Elektrolyse in einem Eisengefäß bei 700–1020° mit 10–80 *Amp./dm*² auf Wolfram-, Kupfer- oder Nickelkathoden eine zusammenhängende Wolframabscheidung, während auf Silberkathoden Wolframbronzen entstehen und die Abscheidung auf Eisen oder Kobalt ebenfalls nur schlecht, meist in schwammiger Form, erfolgt. Als Anode dient Kohle, die zweckmäßig beiderseits der Kathode angeordnet ist. Es sollen 70% Stromausbeute erzielt werden. HARTMANN (*D. R. P.* 514 365 [1928]) zersetzt eine Lösung von Wolframsäure in geschmolzenen Alkaliphosphaten oberhalb 600° mit 1 *V* Spannung und 0,1 *Amp./cm*² Stromdichte unter Verwendung von Nickel oder Wolfram als Kathode und Kohle als Anode.

Die elektrolytische Abscheidung von Wolframmetall aus organischen Lösungen von Halogensalzen behauptet WOLFRAM LAMPEN A.-G (*D. R. P.* 237 014 [1910]) zu erreichen, wogegen MANN und HALVORSEN (*Trans. amer. electrochem. Soc.* **45**, 493 [1924]) hierbei nur eine Abscheidung von Oxyden erzielten. NEUMANN und RICHTER (*Ztschr. Elektrochem.* **30**, 474 [1924]) konnten aus Lösungen von WCl_6 in Glycerin kleine Mengen Wolframmetall abscheiden. Aus wässeriger Lösung versuchten die Abscheidung vergebens SMITH (*B.* **13**, 753 [1880]), KOERNER (*Trans. amer. electrochem. Soc.* **31**, 211 [1917]), COLLENBURG und NILSSON (*Ztschr. Elektrochem.* **31**, 555 [1925]). Sie gelang erstmalig FINK und JONES (*Trans. amer. electrochem. Soc.* **59**, 273 [1931]); *Chem. metallurg. Engin.* **38**, 449 [1931]), indem sie eine gesättigte Alkaliwolframatlösung bei 80° mit 8–10,7 *Amp./dm*² (aber auch mit höherer Stromdichte) zersetzten. Die Abscheidung erfolgt in zusammenhängender, polierbarer Form.

5. Reduktion mit Hilfe von Gasen. Der Hauptbedarf an reinem Wolframmetall für elektrotechnische Zwecke, vor allem für Glühlampen, wird durch Reduktion

von Wolframsäure mit Wasserstoff hergestellt. Hierzu wird die Wolframsäure in Form des Anhydrids in halbzylindrischen Schiffchen aus Eisen oder Nickel von 25—40 *mm* Durchmesser und 150—300 *mm* Länge in einer Schichthöhe von etwa 20 *mm* langsam durch ein 3 *m* langes Rohr aus Eisen oder Nickel oder V2A-Stahl von 60—70 *mm* Durchmesser mit Wasserstoff im Gegenstrom behandelt bei einer Temperatur oberhalb etwa 700°. Die Heizung des Rohres erfolgt auf elektrischem Wege oder durch Gas, u. zw. nur in der Mitte auf etwa 1 *m* der Länge. Die übrige Rohrlänge dient zur Vorwärmung bzw. Abkühlung. Die Wolframsäure muß ganz allmählich auf die Reduktionstemperatur erhitzt werden, da sonst infolge Bildung von Mischoxyden Backen eintritt und die Reduktion nicht vollkommen vor sich geht. Das Reaktionsrohr muß lang genug sein, damit die ausreduzierten Schiffchen vollkommen erkaltet aus ihm austreten. Der Wasserstoffstrom muß sehr lebhaft sein (etwa 1200 $l/^h$), da bei zu großem Wasserdampfpartialdruck Rückoxydation des Metalls eintritt (über das Gleichgewicht s. S. 518). Durch Wahl der Reduktionsbedingungen hat man es in der Hand, die Körnigkeit des Metalls, die für die verschiedenen Verarbeitungszwecke von großer Bedeutung ist, zu beeinflussen. Sehr viel angewendet wird auch die Reduktion in 2 Stufen: Man reduziert erst bei 500 bis 700° zu braunem WO_2, mischt dieses nach dem Erkalten mit der gleichen Menge WO_3 und reduziert noch einmal bei 750—1000° zu Metall. Wenn richtig gearbeitet wird, läßt sich das erhaltene Metall sehr leicht aus den Schiffchen herausklopfen. Das fertig reduzierte Metall soll etwa 2,40—2,45 g/cm^3 wiegen. Es wird in einem Mörser leicht verrieben, durch ein 200-Maschen-Sieb geschüttelt und dann gegebenenfalls noch in kleinen Porzellanmühlen vermahlen.

Interessant ist, daß auch Natriumwolframat durch Wasserstoff bei 900° zu Wolframmetall reduziert werden kann (SPITZIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **148**, 69 [1925]; VAN LIEMPT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **181**, 425 [1929]), u. zw. geht die Umsetzung vollständig vor sich nach der Gleichung: $Na_2WO_4 + 3H_2 = W + 2NaOH + 2H_2O$. Kaliumwolframat läßt sich auf diesem Wege nicht reduzieren.

Die Reduktion von Wolframsäure mit Kohlenoxyd (JOHNSON, *D. R. P.* 246 182 [1910]) wurde bereits erwähnt (s. S. 527).

6. Verarbeitung des Wolframpulvers auf Formkörper. Die Verarbeitung auf Drähte und Bänder erfolgte früher nach dem Paste-Verfahren von JUST und HANAMANN (*D. R. P.* 154 262 [1903]; s. Bd. V, 790), heute aber ausschließlich nach dem COOLIDGE-Verfahren (Trans. amer. Inst. electr. Engin. **29**, 961 [1910]). Hierzu wird das Pulver unter hohem hydraulischen Druck zu Vierkantstäben von 15—20 *mm* Dicke und 250—300 *mm* Länge verpreßt. Diese werden zunächst bei etwa 1000—1100° vorgesintert, um die für die weitere Handhabung nötige Festigkeit zu erhalten. Sodann werden die Stäbe vermittels eines hindurchgeleiteten elektrischen Stroms bis nahe zum Schmelzen erhitzt, wobei sie metallischen Glanz und Klang erhalten, jedoch noch porös sind. Hierauf werden sie in geeigneten Kohlerohrwiderstandsöfen auf 1450—1500° erhitzt und in Hämmermaschinen nach DAYTON (*A. P.* 376 144 [1888] und 515 776 [1894]) allmählich bis auf etwa 1,5—1 *mm* Durchmesser heruntergehämmert. Von diesem Durchmesser an erfolgt die weitere Verjüngung durch Ziehen, wobei die Arbeitstemperatur mit abnehmendem Durchmesser von etwa 1000° bei 1 *mm* auf etwa 850° bei 0,2 *mm* und auf 400° bei 0,01 *mm* erniedrigt wird. Um die nötige Weichheit zu erhalten, werden die Drähte nachher noch im Wasserstoffstrom ausgeglüht (s. über das Arbeitsverfahren MÜLLER, Die Fabrikation und Eigenschaft der Metalldrahtlampen. Halle 1914; JONES [FANSTEEL CO.], *Engin-Mining Journ.* 22, 9 [1920], und KNEPPER, Die Fabrikation von Wolframdrähten, Hachmeister und Thal. Leipzig 1930 sowie Bd. V, 791).

Für diesen Anwendungszweck werden an die Wolframsäure die höchsten Anforderungen gestellt. Sie muß vollkommen frei sein von *C, Si, P, As, Ni, Fe, Mo* und Alkalien, da diese Stoffe, auch in den geringsten Gehalten, Brüchigkeit des

Metalls herbeiführen. Für die Verwendung in der Glühlampe sind schon Spuren von *Fe*, *Ni* oder *Mo* im Metall verderblich, da diese infolge Verdampfung zur Schwärzung der Lampen führen.

Das Verhalten des Wolframs bei der geschilderten Verarbeitung ist aber, abgesehen von der analytischen Reinheit der verwendeten Wolframsäure, auch von deren physikalischer Beschaffenheit abhängig. Die Säure muß am besten körnig krystallinisch sein (NAKASAWA, OKADA, Electr. Rev. **17**, 17 [1928]). Ferner sind für die Eigenschaften des erhaltenen Metallpulvers die Reduktionsbedingungen maßgebend. Je nach der Schnelligkeit der Reduktion, der Temperaturhöhe, der Wasserstoffgeschwindigkeit erhält man Metallpulver von verschiedener Körnigkeit. Wenn man ein sehr feinkörniges Pulver erhalten will (etwa $^1/_2$ μ), so wird die Reduktion bei maximal 800° durchgeführt. Normal arbeitet man bei Temperaturen bis 1100°, wobei eine Korngröße von 2—3 μ erhalten wird (VAN LIEMPT, *Chem. Weekblad* **20**, 485 [1923]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **120**, 267 [1923]). Für jeden Fabrikationszweck stellt eine gewisse Kornfeinheit und Kornverteilung ein Optimum dar. Die Bestimmung der Korngröße ist deshalb von großer Wichtigkeit, und es besteht eine ganze Reihe sehr feiner Methoden zur Betriebskontrolle in dieser Hinsicht (s. unter andern AGTE, SCHÖNBORN und SCHRÖTER, *Ztschr. techn. Phys.* **6**, 293 [1925]).

Die Wolframdrahtzieherei ist Gegenstand einer außerordentlich großen Zahl von Patenten und Geheimverfahren. Das Hauptaugenmerk wurde und wird seit jeher darauf gerichtet, die Rekrystallisation des Drahtes beim Gebrauch und damit die Brüchigkeit zu verhindern (JEFFRIES, Engineering **106**, 239, 269, 300 [1918]). Erfahrungsgemäß geschieht dies am besten durch einen Zusatz von Thorium, in Form von Thoriumnitrat zur Wolframsäure vor deren Reduktion. Zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften werden auch Oxyde der Erdalkalien, Tonerde und seltene Erden als Zusatz vorgeschlagen.

Eine Neuerung bildete das Verfahren von ORBIG und SCHALLER bzw. PINTSCH (*D. R. P.* 291 994 [1913], 296 191 [1914]), das unter dem Namen PINTSCH-Verfahren bekannt ist. Darnach gelang es, Einkrystalle von Wolfram in großen Längen herzustellen, indem das Metallpulver mit Tragant und anderen organischen Bindemitteln durch Kalandern sehr fein verteilt und dann unter Druck zu Fäden gespritzt wurde. Durch Stromdurchgang in einer indifferenten Atmosphäre, unter laufender Fortbewegung des Drahtes entsprechend dem Kornwachstum, konnte die Ausbildung solcher Krystalle von beliebiger Länge erreicht werden.

Technisch wichtige Wolframverbindungen. Von den chemischen Verbindungen des Wolframs haben nur die der 6wertigen Form technische Bedeutung.

Wolframhexachlorid, WCl_6, entsteht aus Wolfram und Chlor bei 300°, in Abwesenheit von Sauerstoff und Oxyden, in Form von schwarzvioletten Krystallen, die bei 275° schmelzen und bei 347° sieden. Das Chlorid ist an der Luft, selbst in Gegenwart von Feuchtigkeit, beständig und wird von Wasser erst bei 60° zersetzt. Verunreinigungen (durch Oxychloride) vermindern die Beständigkeit. Wasserstoff reduziert bei Rotglut zu Metall (KOREF, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1325 [1928]), Kohle oberhalb 1000° (PRING und FIELDING, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 1497 [1919]), Wassergas bei 1200° (BURÉ, *F. P.* 522 772 [1920]).

Wolframoxychloride. In Gegenwart von Sauerstoff bzw. Oxyden führt die Chlorierung von Wolfram mit Chlor oder Chlorwasserstoff zu einem Gemisch von gelbem WO_2Cl_2 und rotem $WOCl_4$. Auf Grund der größeren Flüchtigkeit des letzteren kann das Gemisch getrennt werden. WO_2Cl_2 bildet goldgelbe Blättchen, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, bei 257° schmelzen und schon vor dem Schmelzen sublimieren. Gegen Feuchtigkeit sind sie beständig, bei höherer Temperatur zerfallen sie. $WOCl_4$ bildet rote Nadeln, die bei 210° schmelzen und bei 227° sieden. Sie sind löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, wenig in Benzol. Durch Feuchtigkeit werden sie unter Bildung von WO_3 zersetzt.

Wolframsäure, WO_3, ist ein citronen- bis orangefarbenes, mehl- bis sandartiges Pulver, dessen Farbe und Körnigkeit von der Herstellungsart abhängig ist. Spuren von organischer Substanz bewirken eine grünliche Färbung (LIEMPT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **119**, 310 [1921]), ebenso Alkalien in Mengen von nur 0,055% (SMITH und LUCKENS, *Chem. News* **132**, 33 [1928]). Nur das Hydrat $WO_3 \cdot H_2O$ scheint nachgewiesen, während höhere Wassergehalte nur adsorptiv gebunden sind. Das Hydrat ist gelb; die wasserreicheren Verbindungen sind weiß (HÜTTIG und KURRE *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **122** 44 [1922], und **126**, 167 [1923]). Das genannte Hydrat (mit 7,8% H_2O) liegt nach dem Trocknen bei 170° vor; mit weiterer Entwässerung nimmt die Löslichkeit in Ammoniak ab bis zur vollkommenen Unlöslichkeit nach Glühung bei 500°. Über kolloide Wolframsäure (von weißer Farbe- s. GHASH und DHAR, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **190**, 421 [1930]. Den Einfluß verschiedener Säuren bei der Fällung der Wolframsäure auf deren Beschaffenheit haben MOSER und EHRLICH (Edelerden und -erze **3**, 49, 65 [1922]), die Wirkung anderer Fällungsbedingungen hat LIEMPT (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **127**, 215 [1923]) eingehend untersucht. Die Korngröße bei der Fällung beträgt etwa 1 μ und ist unabhängig von Art der Säure, Konzentration und Temperatur. Es fallen immer Gemische von $WO_3 \cdot H_2O$ und wasserreicheren Adsorptionsverbindungen. Die Bildung des Hydrats $WO_3 \cdot H_2O$ wird durch Säureüberschuß und hohe Konzentration begünstigt, wogegen die Temperatur von geringem Einfluß ist. Die Ausflockungsgeschwindigkeit ist bei HCl und HNO_3 größer als bei H_2SO_4, die Absitz- und Filtrierbarkeit ist besser bei höherer Konzentration, und Säureüberschuß, namentlich mit $HCl \cdot H_2SO_4$, fällt wasserreich. Das *spez. Gew.* beträgt 7,16 (ZETTNOW, *Poggendorf Ann.* **130**, 16, 241 [1867]), das Schüttgewicht schwankt zwischen etwa 0,9 und 1,75, je nach Temperatur und Konzentration bei der Fällung. Wolframsäure schmilzt bei 1473 ± 1° (JAEGER und GERMS, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **119**, 145 [1921]) und beginnt bei 1427° zu sublimieren (ALTERTHUM und KOREF, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 508 [1925]). Die Bildungswärme von WO_3 aus W beträgt 196 146 *cal.* (WEISS, MARTIN und STIMMELMAYR, *Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 279 [1910]; DÉLEPINE und HOLLAPEAU, *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 609 [1899]), die Verdampfungswärme $\lambda = 40640$ *cal.* (ALTERTHUM und KOREF, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 508 [1925]). Über die Dissoziation s. ebenda. Über eine zweite Modifikation berichtet DUNN, *Journ. chem. Soc. London* **1929**, 1149. HCl, ebenso Cl oder noch besser S_2Cl_2 führen bei 500° zur vollständigen Verflüchtigung der Wolframsäure, was zur Analyse Verwendung findet (JANDER und MAJERT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **175**, 270 [1928]; SPITZIN und KASCHTANOFF, ebenda **157**, 141 [1926]). Wasserstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen reduzieren bei 400—500° zu WO_2 bzw. Mischoxyden, bei höherer Temperatur zu Metall.

Wolframate. Wolframsäure bildet mit Basen Salze, Wolframate. Je nach der Zahl der WO_3-Moleküle auf jedes Mol Base unterscheidet man normale Wolframate: $M_2O \cdot WO_3 \cdot aq$; Diwolframate: $M_2O \cdot 2\,WO_3 \cdot aq$; Triwolframate: $M_2O \cdot 3\,WO_3 \cdot aq$; Parawolframate: $3\,M_2O \cdot 7\,WO_3 \cdot aq$ oder $5\,M_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot aq$; ferner die Metawolframate: $M_2O \cdot 4\,WO_3 \cdot aq$ und $M_2O \cdot 8\,WO_3 \cdot aq$. Die letzteren nehmen eine besondere Stellung ein. Sie enthalten nach COPEAUX (*Ztschr. anorgan. Chem.* **70**, 297 [1911]; **74**, 354 [1912]) das Wasser komplex gebunden: $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$. Aus ihren wässerigen Lösungen wird durch Säuren keine Wolframsäure abgeschieden. In wässerigen Lösungen sind nach LOTTERMOSER (*Ztschr. Elektrochem.* **36**, 183 [1930]) nur die normalen, die Meta- und Parasalze vorhanden. Erwähnt sei, daß Wolframsäure auch mit organischen Basen (Pyridin, Guanidin, Benzidin, α-Naphthylamin u. s. w.) Salze bildet, was zur Analyse Verwendung findet (KNORRE, *B.* **38**, 783 [1905]; TSCHILIKIN, *B.* **42**, 1302 [1909]; SMITH, *Chem. News* **132**, 218 [1928]).

Von den Wolframaten sind technisch von Bedeutung Natrium-, Calcium- und Ammoniumwolframat.

a) Natriumwolframat ist das Zwischenprodukt der meisten Wolframerzaufschlüsse. Es existiert wasserfrei oder mit 2 bzw. 10 H_2O. Das Salz entsteht durch Schmelzen oder Auflösen von Wolframsäure in Alkalien; es schmilzt bei 698°. Das 10-Hydrat krystallisiert aus Lösungen unterhalb +6°, das 2-Hydrat oberhalb dieser Temperatur. Die Löslichkeit beträgt in 100 *g* Lösung nach FUNK (*B.* **33**, 3700 [1900])

bei −5°	30,6 *g* Na_2WO_4	bei +5°	41,02 *g* Na_2WO_4	bei +80°	47,65 *g* Na_2WO_4
„ 0°	36,56 „ „ „	„ +21°	42,27 „ „ „	„ +100°	49,31 „ „ „
		„ +43,5°	43,98 „ „ „		

Die Lösung reagiert alkalisch. Über die Dichte der Lösung s. PAWLEWSKI (*B.* **33**, 1223 [1900]).

b) Calciumwolframat, $CaWO_4$, ist für einige Verwendungen (s. S. 536) sowie als Zwischenprodukt für die Herstellung alkalifreier Wolframsäure aus Alkalilaugen wichtig. Es fällt durch Zusatz von Calciumverbindungen zu den neutralen oder schwachalkalischen Wolframatlaugen aus (s. S. 524). Krystallinisches Calciumwolframat ist praktisch unlöslich in Wasser; das amorphe Salz löst sich nach LEFORT (*Ann. chim. phys.* [5] **15**, 321 [1878]). Das künstlich hergestellte, krystallinische Calciumwolframat hat im übrigen die gleichen Eigenschaften wie der natürlich vorkommende Scheelit.

Die Verwendung des reinen Calciumwolframats in der Röntgentechnik beruht auf seiner Fähigkeit, im Röntgenlicht Fluorescenzerscheinungen zu zeigen. Es hat vor dem Bariumplatincyanür, abgesehen von der größeren Billigkeit, verschiedene Vorteile (s. S. 536).

Für Röntgenzwecke (s. S. 536) muß das Calciumwolframat krystallinisch und völlig alkalifrei sein. Man kann es wohl aus Lösungen der Wolframsäure in Ammoniak mit Chlorcalcium alkalifrei fällen; bei der wechselnden Zusammensetzung derartiger Lösungen bereitet dies jedoch Schwierigkeiten. Man geht daher besser vom wolframsauren Natrium aus und fällt dessen Lösungen mit sehr reinem Chlorcalcium. Hierzu löst man chemisch reines wolframsaures Natrium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) in der 10fachen Menge destillierten Wassers und andererseits die äquivalente Menge reinstes Chlorcalcium in der gleichen Wassermenge wie das Wolframat. Dann läßt man die beiden heißen Lösungen, zusammen unter stetem Rühren, tropfenweise in etwas heißes Wasser einfließen. Nach dem völligen Verbrauch beider Lösungen wird der ausgeschiedene pulverige Niederschlag durch Nutschen oder Filtrieren getrennt und bis zur verschwindenden Chlorreaktion mit destilliertem Wasser gewaschen. Man trocknet bei über 100° und glüht bei Hellrotglut. Das Produkt, welches bei Alkalifreiheit nach dem Glühen pulverig bleibt, darf nicht zerrieben werden, sondern wird nur vorsichtig mittels eines Pinsels durch ein Sieb getrieben und ist dann gebrauchsfähig. Besser stellt man das Calciumwolframat für diesen Anwendungszweck durch Umsetzung von Natriumwolframat mit Calciumchlorid im Schmelzfluß her.

Eine Verwendung des künstlich hergestellten, technischen Calciumwolframats für die Wolframmetallherstellung kommt angesichts der Reinheit des natürlich vorkommenden Calciumwolframats (Scheelit) kaum in Frage.

c) Ammoniumparawolframat besteht in 2 Modifikationen: $5\,(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 7\,aq$ und $5\,(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 11\,aq$. Die erste Form stellt rechteckige Täfelchen, die zweite glänzende, prismatische Nadeln dar (ROSENHEIM und WOLFF, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **193**, 47 [1930]; TAYLOR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **24**, II, 629 [1902]). Die nadlige Form wird durch Krystallisation bei Temperaturen unter 50° erhalten, die Tafelform bei darüberliegenden Temperaturen. Ein Alkaligehalt beeinflußt die Krystallform durch Doppelsalzbildung (SMITHELLS, Tungsten, London 1926, S. 19). Die Löslichkeit wurde (von ROSENHEIM und WOLFF, a. a. O., S. 54) bestimmt; sie beträgt bei 17° 1,064 *g* $5\,(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3$ je *l*, bei 49° 4,341 *g*, bei 70° 7,471 *g*.

Ammoniumparawolframat wird, an Stelle von Wolframsäure, vielfach bei der Herstellung von Wolframmetall verwendet, indem man das Salz im Wasserstoffstrom reduziert.

Wolframbronzen. Diese Verbindungen stellen Alkalisalze von Mischoxyden verschiedener Wertigkeitsstufen dar. Sie werden durch Reduktion von Alkaliwolframat auf nassem oder trockenem Wege erhalten, z. B. mit Wasserstoff bei etwa 650° (SPITZIN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 145, 69 [1925]) oder kathodisch durch Schmelzelektrolyse von Alkaliwolframaten. Über ihre Konstitution s. SPITZIN und KASCHTANOFF, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 157, 141 [1926]. Je nach den in den Bronzen enthaltenen Alkalien unterscheidet man Natrium-, Kalium-, Lithium- und gemischte Alkalibronzen. Die Bronzen sind prächtig metallglänzende, rot, blau oder goldgelb gefärbte Verbindungen.

Bronzen	Farbe in Pulverform	Zusammensetzung	Bronzen	Farbe in Pulverform	Zusammensetzung
Natriumbronzen	purpurrot	$Na_2(WO_3)_3$	Kaliumbronzen	blau	$K_2(WO_3)_4$
„	blau	$Na_2(WO_3)_5$	Lithiumbronzen	dunkelblau	$Li_2(WO_3)_5$
„	goldgelb	$Na_2(WO_3)_6$			

Die Bronzen haben früher als Farben Verwendung gefunden. Heute spielen sie als Handelsartikel keine Rolle.

Die Verbindungen werden durch Natriumhypochlorit in Lösung gebracht und durch ammoniakalische Silbernitratlösung unter Silberabscheidung zersetzt.

Wolframcarbide s. Bd. III, 104.

Ferrowolfram s. Bd. IV, 319.

Analyse. *1. Qualitative Analyse.* In Frage kommt praktisch nur der Nachweis von Wolframaten. Diese geben mit Ferrosulfat einen braunen Niederschlag, der sich — im Gegensatz zu der bei Molybdaten entstehenden Fällung — durch Säuren nicht blau färbt. Zinnchlorür gibt mit Wolframatlösungen eine gelbliche Fällung, die beim Erwärmen unter Zusatz von Salz oder Schwefelsäure blau wird. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, charakteristisch jedoch nur in Abwesenheit anderer blaugefärbter Reduktionsprodukte. Auch andere Reduktionsmittel, wie Zink, schweflige Säure, unterphosphorigsaures Natrium, ergeben Blaufärbung. Organische Säuren verhindern diese Reaktionen; die Blaufärbung mit Zink tritt aber auch in Gegenwart von Essigsäure auf. Tannin bewirkt in schwachsaurer Lösung eine braune Fällung, Ferrocyankalium eine braunrote Färbung und nach einiger Zeit eine gleichgefärbte Fällung. Rhodanamin färbt in schwach salzsaurer Lösung violett.

Wird einer salzsauren Wolframatlösung Rhodankalium und hierauf Zink zugesetzt, so entsteht eine tiefgrüne Färbung. Setzt man zuerst Rhodankalium zur Wolframatlösung und nachher Salzsäure und Zink, so wird die Lösung amethystfarben. Morphin färbt lila, nach einiger Zeit in Violettbraun übergehend. Einige sehr charakteristische Farbreaktionen gibt DEFACQZ (*Compt. rend. Acad. Sciences* 123, 308 [1896]) an. Darnach wird die fragliche Verbindung zuerst mit Bisulfat aufgeschlossen, dann mit *konz.* Schwefelsäure bis zur vollkommenen Lösung versetzt. Alsdann färbt Phenol rot, Hydrochinon violett. Diese Farbreaktionen sind wesentlich empfindlicher als die mit Zink und Salzsäure.

2. *Quantitative Analyse.* Fällungsformen sind Mercurowolframat (VON DER PFORDTEN, *A.* 222, 152 [1883]) und Benzidinwolframat (KNORRE, *B.* 38, 783 [1905]). Zur Trennung von anderen Elementen wird vor allem die erste Fällung verwendet. Praktische Analysenvorschriften gibt das Buch: Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen u. s. w., herausgegeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE, E. V. Berlin 1931. S. 382, 413 ff.

a) Wolframerzanalyse. Zur Bestimmung des Wolframgehalts wird 1 *g* der feingepulverten Erzprobe im Nickeltiegel mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtriert, mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat, welches sämtliches Wolfram enthält, wird mit Salpetersäure neutralisiert und $SnO_2 + H_3PO_4 + As_2O_3$ mit Ammoniak und Magnesiumnitrat abgeschieden. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisiert, wieder ganz schwach ammoniakalisch gemacht und mit etwa 30–40 cm^3 Quecksilberoxydulnitratlösung (100 *g* Quecksilberoxydulnitrat klar gelöst und auf 1 *l* aufgefüllt) heiß gefällt. Man setzt von dieser Lösung zu, bis keine Fällung mehr entsteht; der gelbe Quecksilberwolframatniederschlag setzt sich dann gut ab. Die Lösung muß nach erfolgter Fällung neutral oder ganz schwach sauer sein, worauf angesichts der sauren Reaktion der Quecksilbersalzlösung besonders geachtet werden muß. Notfalls muß mit einigen Tropfen Ammoniak ausgeglichen werden. Der Niederschlag ist dann bleibend grau. Man läßt absitzen, gießt den klaren Teil der Lösung durch das Filter, schwemmt den abgesetzten Niederschlag mit Wasser und 1 cm^3 Quecksilbersalzlösung auf und wiederholt dies 5–6mal zur Entfernung des Alkalis. Dann filtriert man und wäscht auf dem Filter mit heißer verdünnter Quecksilbersalzlösung (5 cm^3/l) bis zur Alkalifreiheit. Man trocknet und verascht vorsichtig im Platintiegel unter dem Abzug (Quecksilberdämpfe!) und glüht bis zur Gewichtskonstanz. Die ausgewogene Rohwolframsäure enthält noch etwa vorhandenes *Cr, Mo, As, P* sowie geringe Mengen SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Alkali. Zur Entfernung der Kieselsäure wird mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure abgeraucht. Alkalien werden mit heißer verdünnter Salpetersäure 1 : 20 ausgezogen. Der Rückstand wird mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Bei Chromgegenwart ist die Lösung gelb; man bestimmt dann in einem Teil der Lösung, nach Neutralisieren mit Salzsäure, das *Cr*, indem man Jodkalium und Stärkelösung zusetzt und mit $n/_{10}$-Thiosulfat titriert. In einem anderen Teil wird, nach Ansäuern mit Salzsäure, wieder ammoniakalisch gemacht, 6^h stehen gelassen und die ausgefällte Tonerde + Zinnoxyd + Arsensäure + Phosphorsäure bestimmt. Schließlich fällt man im Filtrat das Molybdän. Hierzu setzt man so viel Weinsäure zu, daß Schwefelsäure keine Wolframfällung mehr hervorruft, macht dann ammoniakalisch, sättigt mit Schefelwasserstoff und fällt

durch Ansäuern mit Schwefelsäure *Mo* als Sulfid. Durch Abzug der (auf Oxyde berechneten) Auswagen: SiO_2, Na_2O, Cr_2O_3, $Al_2O_3 + SnO_2 + As_2O_5 + P_2O_5$, MoO_3 von der früher bestimmten Rohwolframsäure erhält man den richtigen Wolframgehalt.

Der Zinngehalt wird bestimmt, indem man 2,5 *g* Erz mit Natriumsuperoxyd im Eisentiegel aufschließt, mit Wasser auslaugt und Flüssigkeit samt Unlöslichem mit Salzsäure ansäuert. Dann setzt man zur Reduktion des Zinns etwas Eisenpulver zu, läßt 1[h] in der Wärme stehen, kühlt ab, füllt auf 250 cm^3 auf, setzt in einem aliquoten Teil Weinsäure zu, stumpft die Säure mit Ammoniak ab und leitet in die schwachsaure Lösung H_2S. Man filtriert, wäscht die Sulfide mit Schwefelwasserstoffwasser, löst in Bromsalzsäure, verjagt das überschüssige Brom und filtriert von der ausgeschiedenen Wolframsäure (+ Schwefel) ab; dann versetzt man nochmals mit Weinsäure und fällt in schwach salzsaurer Lösung das Zinn nochmals mit Schwefelwasserstoff. Man filtriert, glüht kräftig im Porzellantiegel und wiegt als SnO_2 aus. Ev. wird noch nach üblichen Methoden auf Verunreinigungen geprüft.

Ebensogut ist zur Zinnbestimmung die Destillationsmethode (GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE, E. V., Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen u. s. w. Berlin 1931, S. 425).

Molybdän wird bestimmt, indem man das Erz in gleicher Weise, wie für Wolframsäure oder Zinn beschrieben, aufschließt, das Zinn aus der wässerigen Lösung des Aufschlusses ausscheidet, Weinsäure zusetzt und dann Molybdän mit Schwefelwasserstoff ausfällt.

Zur Arsen-Bestimmung werden 2—3 *g* Erz im Nickeltiegel mit Natriumsuperoxyd und Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, mit Wasser ausgelaugt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert. Hierauf wird mit genügend Phosphorsäure versetzt, um die Wolframsäure in Lösung zu erhalten, und dann mit *konz.* Salzsäure, unter Zusatz von Kupferchlorür und Kaliumbromid, im Arsendestillationsapparat verkocht. Das flüchtige Arsentrichlorid wird in einer Vorlage aufgefangen und in bekannter Weise titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt.

b) Ferrowolframanalyse s. Bd. IV, 293.

Reinheitsbestimmungen für Wolframsäure. Zur Bestimmung des Glühverlustes wird zunächst bei niedriger Temperatur langsam entwässert und dann 15′ lang auf mäßigem Gebläse geglüht.

Zur Bestimmung des Ammoniaklöslichen ($Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2$) wird mit etwa 8%igem Ammoniak behandelt. Das Unlösliche wird filtriert, geglüht und gewogen. Es darf 0,25% nicht übersteigen.

Zur Phosphor- und Arsen-Bestimmung werden 5 *g* mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser ausgelaugt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, die Kohlensäure verkocht; dann wird mit Ammoniak stark übersättigt, mit 50 cm^3 10%iger Magnesiamixtur versetzt und über Nacht stehengelassen. Der ev. entstandene Niederschlag wird filtriert, mit 5%iger Ammonchloridlösung gewaschen und erneut mit 2 *g* Soda geschmolzen. Im Filtrat dieser zweiten Schmelze wird die Fällung des Phosphors nochmals in gleicher Weise wiederholt. Es darf kein Niederschlag entstehen.

Der Molybdän-Gehalt in Wolframsäure wird mit Kaliumxanthogenat (nach der Vorschrift von MALOWAN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **108**, 73 [1919] hergestellt) colorimetrisch bestimmt (s. KOPPEL, *Chem.-Ztg.* **43**, 777 [1919]). Der Gehalt darf 0,05% nicht überschreiten.

Verwendung. Die industrielle Bedeutung des Wolframs ist bedingt einmal durch seinen hohen *Schmelzp.* bei geringer Verdampfbarkeit und ferner durch seine Eigenschaft, den Stahl zu härten. Die Hauptmenge des Wolframs wird in Form von Ferrowolfram in der Stahlindustrie benutzt.

Elektrotechnische Verwendung. Infolge seines hohen *Schmelzp.* bildet Wolfram heute das ausschließliche Material für den Leuchtdraht der elektrischen Glühlampen (s. Bd. V, 792). Es dient ferner als Elektrode für Lichtbogenlampen, wie sie für verschiedene optische Apparate gebraucht werden, die eine gleichmäßige punktförmige Lichtquelle bei großer Flächenhelligkeit erfordern, sowie für Scheinwerfer (WHITNEY, *A. P.* 902354 [1917]; MICHETTE, *E. P.* 29888 [1910]; SKAUPY, Licht und Lampe **26**, 580 [1923]). Wegen seiner hohen Elektronenemission dient Wolfram als Glühkathode für Verstärkerröhren in der Radiotechnik; wo eine höhere Emission erforderlich ist, wird thorisierter Wolframdraht verwendet. Für die Röntgentechnik ist Wolfram als Material für Antikathoden von größter Bedeutung, da es wegen seines hohen *Schmelzp.*, bei guter Wärmeleitfähigkeit, eine Kühlung unnötig macht. Es wird für diesen Zweck in Kupfer eingeschmolzen. Sehr stark ist Wolfram für die Herstellung von elektrischen Kontakten an Stelle von Platin in Verwendung.

Als Heizkörper für Hochtemperaturöfen (Bd. VIII 175ff.) ist Wolfram in den letzten Jahren in immer höherem Maße verwendet worden (FINK, *Ztschr. angew. Chem.* **25**, 1144 [1912]; DONY-HÉNAULT, *Bull. Soc. chim. Belg.* **2**, 97 [1913]; v. WARTENBERG, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 214 [1923]; FEHSE, *Ztschr. techn. Phys.* **5**, 473 [1924]; **8**, 119 [1927]; WINNE und DANTSIZEN, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **20**, 287 [1911]; FEHSE, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram; Braunschweig 1928). Wegen des hohen *Schmelzp.* und der geringen Verdampfbarkeit ist Wolfram als

Heizkörper bei Temperaturen von etwa 1600° an dem Platin überlegen; andererseits erfordert die leichte Oxydierbarkeit ein Arbeiten in indifferenter oder reduzierender Atmosphäre.

Die Wolframöfen werden in 3 Typen gebaut: entweder man bewickelt ein feuerfestes Rohr oder einen Tiegel mit Wolframdraht bzw. Wolframband als Widerstand; dann ist das verwendete feuerfeste Material für die Höchstbeanspruchung maßgebend, und man kommt kaum über 1600°. Oder man bettet den Wolframheizkörper in ein entsprechend feuerbeständiges Material ein (Zirkonoxyd, Tonerde, Magnesia), derart, daß der Heizkörper frei nach innen ausstrahlen kann; auf diesem Wege können Temperaturen von etwa 2000° erreicht werden. Oder endlich man bildet den Wolframheizkörper als Röhre aus und verwendet diese Röhre gleichzeitig als Heizkörper und Reaktionsraum. Hier können Temperaturen bis gegen 3000° erreicht werden. Eine Grenze für die Verwendung ist dabei bloß dadurch gesetzt, daß man Röhren aus Wolframmetall nur in relativ geringen Abmessungen herstellen kann.

Als Thermoelement für hohe Temperaturen wird eine Kombination von Wolfram mit einer Legierung von 75% *W* und 25% *Mo* vorgeschlagen und verwendet (PIRANI und WANGENHEIM, *Ztschr. techn. Phys.* 6, 358 [1925]). Der Anwendungsbereich geht bis über 3000°. Zwischen 1000 und 1500° bewährt sich (VAN LIEMPT, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas.* 48, 585 [1929]) eine Kombination von Wolfram mit Platin-Rhodium, die eine mehr als doppelt so große Thermokraft besitzt als das übliche Platin-Platinrhodium-Element. Die Kombination Wolfram-Tantal untersuchte MARUGINA (*Ztschr. techn. Pys.* 7, 486 [1926]).

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Eisen aus Eisenchlorürlösungen wird die Verwendung von Wolfram als Kathode vorgeschlagen (*E. P.* 179 675 [1921]).

Zum Oberflächenschutz können Metallgegenstände, insbesondere Eisen, durch Diffusion mit Wolfram überzogen werden. Man erhitzt die Gegenstände zu diesem Zweck, in reines Wolframpulver verpackt, mehrere Stunden lang auf etwa 1300°, am besten in Wasserstoffatmosphäre (LAISSUS, Rév. mét. 23, 233 [1926]; GRUBE und SCHEIDER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 168, 17 [1927]).

Metallurgische Verwendung von Wolfram. Wolframcarbid, mit der Härte zwischen 9 und 10, bildet den wesentlichen Bestandteil fast aller heute technisch verwendeten Werkzeug- und Hartlegierungen (s. Bd. IV, 176). Das härteste Carbid ist das der Zusammensetzung *WC*. Für sich allein ist das Wolframcarbid sehr spröde, was große Schwierigkeiten bei der Verwendung macht. VOIGTLÄNDER und LOHMANN (*D. R. P.* 286 184 [1914]; 289 066 [1916]; 292 583, 295 656, 295 726 [1914]) gelang es, durch Schmelzen in besonderen Öfen und durch eine ganz bestimmte Beeinflussung der Abkühlungserscheinungen nach dem Schmelzen (Vermeidung von Umlagerungen) ein brauchbares Hartmetall herzustellen, welches unter dem Namen Volomit ein beträchtliches Anwendungsgebiet fand, vor allem als Ersatz für Diamantdüsen in der Drahtzieherei. Später versuchte man, der Schwierigkeiten durch verschiedene Zusätze Herr zu werden. So verwendet GOLDSTEIN (*E. P.* 175 638 [1922]) Diamantstaub, FUCHS und KOPIETZ (*E. P.* 154 937 [1920]) Eisen, Cer und Titan. Am besten bewährt sich das Wolframcarbid in Bindung mit etwa 10% Kobalt (PATENT-TREUHAND-GES., *D. R. P.* 498 349 [1923]; *E. P.* 213 504 [1924]), u. zw. wird die Mischung des Carbids mit Kobaltpulver auf keramischem Wege durch Pressen und Sintern verfestigt und geformt (Widia-Metall). Damit hat man auch die großen Schwierigkeiten beseitigt, die durch Veränderungen des Kohlenstoffgehalts bzw. überhaupt durch Inhomogenwerden beim Schmelzen bedingt sind. Über Stellite, die etwa 20% *W* enthalten, s. Bd. IX, 698.

Die Verwendung des Wolframs in der Stahlindustrie beruht gleichfalls auf der Härte eines Eisen-Wolfram-Doppelcarbids, dem die Formel Fe_4W_2C zugeschrieben wird (WESTGREEN und PHRAGMEN, Trans. americ. Soc. Steel Treat. 13, 439 [1928]). Die Wolfram-Werkzeugstähle enthalten bis zu 25% *W*, neben *Cr*, *V* und *Mo*. Wesentlich ist, daß die durch das Wolframcarbid dem Stahl erteilte Härte noch bei Rotglut erhalten bleibt, und ferner, daß die Härtung auch ohne Abschrecken eintritt (Selbsthärtung). Diese Stabilität der durch das Wolfram bewirkten Struktur des Stahles ist auch die Ursache für die gute Wirkung eines Wolframzusatzes auf die magnetischen Eigenschaften des Stahles.

Neben diesen Hauptanwendungen des Wolframs spielen die in der übrigen Metallurgie nur eine geringe Rolle. Wolfram-Blei-Legierungen werden wegen ihrer Härte und des hohen spezifischen Gewichts für Geschoßmaterial verwendet. Nickel-Wolfram-Legierungen haben eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit bei guter Zieh- und Bearbeitbarkeit (IRMANN, *Metall u. Erz* 12, 358 [1912]). Noch beständiger in chemischer Hinsicht sind Legierungen aus 50,5% *Ni*, 43,6 *Cu*, 3,9 *W*, 1,9 *Fe* (ESCARD, *Ind. chimique* 6, 323 [1919]).

Über Molybdän-Wolfram s. Bd. VII, 652, über Thorium-Wolfram s. S. 823.

Partinium ist eine Legierung von Aluminium und Wolfram, die sich durch große Festigkeit und Härte bei leichtem Gewicht auszeichnet. Sie wird für Autoteile, insbesondere Motorgehäuse, verwendet. Wolframium enthält 94–98% *Al*, 1,44% *Sb*, 0,38% *Cu*, 0,1% *Sn*, 0,04% *W*. Die Legierung wird für Propellerflügel vorgeschlagen. Sideraphite ist eine Eisen-Nickel-Chrom-Kupfer-Legierung mit 4% Wolfram. Sie ist sehr gut bearbeitbar, säurewiderstandsfähig und silberähnlich. Minargent ist eine Kupfer-Nickel-Wolfram-Legierung, Backford eine Kupfer-Zinn-Wolfram-Legierung, Platinoid (Bd. VIII, 106) eine Legierung aus 60% *Cu*, 25% *Zn*, 14% *Ni*, 1–4% *W* mit hohem elektrischen Widerstand, die in der Hitze nicht wächst und außerdem chemisch sehr beständig ist.

Wolframverbindungen finden, mit Ausnahme von Calciumwolframat, nur geringe technische Verwendung. Calciumwolframat ist Zwischenprodukt bei der Herstellung von metallischem *W* und wird an Stelle des teuren Bariumplatincyanürs als Fluorescenzmaterial für Röntgenschirme verwendet. Diese haben neben der größeren Billigkeit noch den Vorteil, daß sie – sofern das Material ganz rein ist – kein störendes Nachleuchten zeigen (TIEDE und SCHLEEDE, *Ztschr. Elektrochem.* 29, 304 [1923]). Als Verstärker in der Röntgenphotographie ist Calciumwolframat bisher durch nichts ersetzbar.

Bariumwolframat und Wolframbronzen wurden früher als Anstrichfarben benutzt, sind aber heute durch billigere Farben mit besserer Deckkraft verdrängt. Zur Fixierung von basischen Farbstoffen schlug SCHEURER (*Chem.-Ztg.* 25, 273 [1902]) Bariumwolframat vor. Wolframverbindungen werden in der Keramik zur Erzeugung gelber und roter Farbtöne benutzt (HERTWIG, *Sprechsaal* 52, 199 [1919]). Als Flußmittel bei der Herstellung von Edelsteinen schlägt HOFFMANN (XI. Bericht d. Freiberger geolog. Ges.) Wolframate vor (s. auch HAUTEFEUILLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 85, 952 [1877]; STREATHAM, *E. P.* 3500 [1895]; HAUTEFEUILLE und PARREX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **84**, 1391 [1877] und **110**, 334 [1890]).

Für photographische Zwecke, u. zw. zur Herstellung blauer Bilder, wurde eine Lösung von Natriumwolframat in Citronensäure vorgeschlagen, die mit Silbernitrat verstärkt werden kann. Zum Blaufärben und -drucken sollen nach ESCAICH und PAUL (*E. P.* 224 361 [1923]) mit Aluminium- oder Magnesium-Amalgam reduzierte Wolframatlösungen Verwendung finden. Eine gewisse Verwendung besitzt Natriumwolframat als Flammenschutzmittel, insbesondere für leichte Gewebe, zweckmäßig mit 3% Natriumphosphatzusatz (Metallbörse **16**, 933 [1926]) oder auch in der Form, daß man Natriumwolframat zugleich mit Natriumsilicat, Ölen und Glycerin einer Seife einverleibt.

Zur Erhöhung der Lichtbeständigkeit von Farblacken werden Phosphor-Wolfram-Komplexverbindungen vorgeschlagen (*BASF, D. R. P.* 286 467, 289 878 [1913]; *F. P.* 403 002 [1923]; *I. G., E. P.* 313 209 [1928]). Durch Erhitzen von Eisen, Nickel, Kupfer mit Wolframaten oder Wolfram-Komplexsalzen auf Rotglut bzw. durch Eintauchen dieser Metalle in Schmelzen der genannten Salze kann man nach WEINTRAUB und SOC. ALSAC. DE CONSTR. MÉCH. (*F. P.* 600 704 [1924]) festhaftende Überzüge auf den Metallen erzielen, die gegen chemischen Angriff und Oxydation schützen sowie auch elektrisch isolieren. Die Überzüge haften auch auf Glas, so daß man Metall- und Glasmaterial auf diesem Wege verbinden kann. Als Katalysator für technisch wichtige Katalysen ist Wolfram schon frühzeitig genannt worden; z. B. für die Ammoniaksynthese bereits 1911 von HABER (*D. R. P.* 259 996 und 260 756), ferner von MATIGNON und der SOC. GÉN. DES NITRURES (vgl. Patentliteratur zu Ammoniak, Bd. **I**, S. 420). Auch späterhin, bis in die neueste Zeit, ist Wolfram wiederholt in Form seiner Verbindungen für die verschiedenen Verfahren als Katalysator, als Katalysatorbestandteil bzw. als Aktivator vorgeschlagen worden (vgl. z. B. *E. P.* 311 737 [1929]; *D. R. P.* 406 864 [1923], 415 686 [1923], 544 286 [1929] sowie die Patentzusammenstellungen zu Methanol, Bd. **VII**, S. 542 und zu Kohleveredelung, Bd. **VI**, S. 656, ferner die Übersicht in dem Kapitel Katalyse, Bd. **VI**, S. 440).

Wirtschaftliches. Wolframerze werden in Konzentraten mit mindestens 65% Wolframsäuregehalt gehandelt. Für einen Mindergehalt unter 65% WO_3 müssen Preisnachlässe gewährt werden. Die Konzentrate müssen frei sein von Stahlschädlingen, wie *Bi, Sb, P, Zn, Cu* u. s. w. Von *Sn* sind handelsüblich max. 1,5%, von *As* max. 0,2% zugelassen. Höhere Verunreinigungen bedingen Preisnachlässe. Schwefelgehalte werden im allgemeinen bis zu 0,5% toleriert. Als Rechnungsgrundlage gilt im Handel die „Einheit pro *t*". Diese entspricht bei der metrischen *t*: 10 *kg* WO_3, bei der long *t* 10,16 *kg* WO_3 und bei der short *t* 9,07 *kg* WO_3.

Da einerseits Wolframerz ein unentbehrlicher Rohstoff für die Stahlindustrie, andererseits seine Förderung relativ beschränkt ist, bildet das Erz einen Gegenstand lebhafter Handelsspekulation, und die Preise schwanken, je nach der Konjunktur, zwischen etwa 10 und 40 sh je Einheit. Zur Zeit (Januar 1932) beträgt der Preis 12 Schilling Gold. Preisbestimmend ist heute die sehr billige Produktion von China und Burma. Wenn diese Oberflächenvorkommen erschöpft sind, wird wohl mit einer Preissteigerung gerechnet werden müssen. Etwa 95% des gesamten Wolframbedarfs liegen in der Stahlindustrie. Seitdem im Jahre 1900 auf der Pariser Weltausstellung die Wirkung eines Wolframzusatzes zum Stahl durch TAYLOR allgemein bekanntgeworden war, stieg der Bedarf andauernd. Die Förderung an Erzen hat bisher immer dem Bedarf entsprechen können, und es besteht in dieser Hinsicht in absehbarer Zeit auch keinerlei Befürchtung.

Die Häufigkeit des Wolframs in der Erdrinde ist ungefähr die des Bleies. Mit dem steigenden Bedarf sind in den letzten 30 Jahren immer neue Fundstellen erschlossen worden. Die Führung in der Weltproduktion hat mehrfach gewechselt. Bis etwa 1910 lieferte Australien die Hauptmenge des Bedarfs, dann trat Burma an seine Stelle, im Jahre 1916/17 stand die Förderung der Vereinigten Staaten an der Spitze, ging aber 1918 auf China über, wo sie bis heute geblieben ist. China fördert derzeit etwas mehr als die Hälfte des Weltbedarfs.

Über die Förderung von Wolframerz in den verschiedenen Staaten gibt die nachstehende Tabelle ein Bild.

Weltproduktion an Wolframerzen in metr. *t* Konzentrat mit 60% WO_3.

	1910	1915	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
Asien:												
Japan	} 250	} 439	170	–	–	–	–	–	19	49	–	} 2705
Korea			5	<025	14	?	?	?	?	etwa 300	–	
China	–	–	4712	2657	3873	4554	3398	6708	7989	5666	} 6260	} 7930
Tonkin	–	–	284	452	112	129	150	189	92	213		
Burma	402	2689	2983	637	1038	960	814	849	1634	1277	} 1963	} 1581
Siam	–	297	137	76	–	–	–	127	10	8		
Nichtföderierte Malayenstaaten	–	} 457	296	12	258	393	214	251	234	170	?	?
Föder. Malayenst.	–		257	60	104	41	107	174	99	22	?	?
Niederl.-Indien	–	–	161	80	–	10	165	27	9	9	?	?
Indien (außer Burma)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Jahresproduktion:	652	3882	9005	3999	5399	6087	4848	8325	10086	7714	8223	12216
Australien:												
Queensland	908	662	119	5	4	–	1	5	1	3	} 75	} 123 (85)
davon *Bi-W*-Mischung	35	251	–	–	–	–	–	–	–	–		
Nordaustralien	–	–	245	–	19	1	–	–	–	–		
Neu-Südwales	–	–	39	–	–	2	10	8	–	–		
Viktoria	–	–	9	–	–	–	–	–	–	–		
Tasmanien	68	97	209	12	21	116	64	207	98	176		
Westaustralien	–	–	3	–	–	–	–	–	–	–		
Neuseeland	145	196	47	46	–	15	18	36	15	15		
Jahresproduktion:	1121	955	671	63	44	134	93	256	114	194	75	123
Amerika:												
Argentinien	1912	171	182	52	125	144	137	4	11	10	} 145	676
Bolivien	207	793	766	174	9	–	–	82	109	79		
Peru	12	371	77	2	–	–	–	5	–	–	–	–
Mexiko	?	?	82	37	–	–	–	–	–	–	–	–
U. S. A.	1652	2116	196	–	–	219	513	1080	1254	1056	–	1500
Canada	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Alaska	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Jahresproduktion:	3783	3451	1303	265	134	363	650	1171	1374	1145	145	2176
Afrika:												
Süd-Rhodesien	–	–	17	17	44	–	22	22	–	33	–	–
Süd-Afrika	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10	10
Süd-Nigeria	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Jahresproduktion:	–	–	17	17	44	–	22	22	–	33	10	10
Europa:												
Norwegen	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Schweden	–	–	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
England	278	336	83	81	3	2	2	1	20	12	–	–
Frankreich	30	200	23	–	–	–	–	–	26	22	–	–
Portugal	948	933	237	306	527	289	304	207	358	179	} 223	} 438
Spanien	153	511	57	25	–	9	161	26	123	164		
Italien	–	–	–	7	–	1	–	–	–	–	–	–
Deutschland	} 60	} 250	45	27	42	40	13	161	–	–	–	–
Österreich			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Tschechoslowakei	–	–	48	35	28	28	66	60	86	78	?	?
Rußland	–	–	?	?	?	?	?	9	63[1]	64[1]	–	–
Jahresproduktion:	1469	2230	498	481	600	369	546	464	676	519	223	438

[1] bis Ende September.

Literatur: ABEGG, Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 1, 2. Leipzig 1921. – ALTERTHUM, Wolfram. Braunschweig 1925. – GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE, Ausgew. Methoden für Schiedsanalysen. 2. Aufl. Berlin 1931. – KLOCKMANN, Mineralogie. Stuttgart 1912. – KNEPPER, Fabrikation von Wolframdrähten. Leipzig 1930. – MENNICKE, Metallurgie des Wolframs. Berlin 1911. – NAUMANN-ZIRKEL, Mineralogie. Leipzig 1907. – RASTALL und WILCOCKSON, Tungsten Ores. Murray, London 1920. – SMITHELLS, Tungsten. Chapman and Hall, London 1926.

E. Pokorny, Th. Geuther.

Wollätzblau N (*I. G.*), ist ein saurer, gut gleichfärbender Farbstoff für den Wollmousselinätzartikel, der sich mit Hydrosulfit rein weiß ätzen läßt.

Wollblau 5 B, R extra (*I. G.*), 1898, sind dem Formylviolett (Bd. V, 429), N extra (*I. G.*) dem Echtsäureblau B (Bd. IV, 102) nahestehende saure Triphenylmethanfarbstoffe. Weitere Marken der *I. G.* sind SL und SR extra. Wollblau RSP (*Ciba*) ist ein saures Rosanilinblau für Wolle, Seide und Papier. Wollblau RL (*Geigy*) ist ein schwach saurer Azofarbstoff für Marineblau auf Wolle und Seide.

Wolldruckblau und **-schwarz** (*Geigy*) sind verschiedene Marken, die sich besonders für den Wolldruck eignen. Ähnlich sind Wolldruckschwarz N, R, CUI (*Ciba*); N eignet sich besonders für den Druck von Deckern; auch für Seide geeignet. *Ristenpart.*

Wolle ist im allgemeinen die dem Haarkleid des Schafes entstammende Gespinstfaser. Im weiteren Sinne rechnet man dazu auch die Haare gewisser Ziegen, namentlich der Angoraziege als Mohair (Bd. VII, 632), der Kaschmir- und der Tibetziege, ferner gewisser in den Anden heimischer Kamelschafe, Auchenia, Huanaco, Lama, Paco und Vicuña, und schließlich des Kameles (Bd. VI, 419). Doch sind die erzeugten Wollmengen im Vergleich zur eigentlichen Schafwolle nur gering.

Geschichtliches. Das Schaf, Ovis aries, ist schon in vorgeschichtlichen Zeiten Haustier geworden. Die Eigenschaften der Wolle hängen in erster Linie von dem Klima ab, unter dem das Schaf lebt. Die feinste, stark gekräuselte Wolle lieferte das Merinoschaf Spaniens. Diese Tatsache ist wohl auf die Lebensgewohnheiten dieser „Wander"-Merinos zurückzuführen. Im Sommer weideten sie an den Abhängen der Gebirge des Nordens; zu Beginn des Winters wurden sie unter Zurücklegung vieler (30—40) Tagereisen nach den Ebenen Südspaniens getrieben. Zur höchsten Blüte gelangte die spanische Schafzucht unter der Herrschaft der Mauren; nach deren Vertreibung verfiel sie. Die Ausfuhr von Merinoschafen war bei Todesstrafe verboten. Wir hören daher erst seit etwa 1723 von der Einfuhr nach andern Ländern. Soweit die Tiere das Klima nicht vertrugen und also nicht rein weitergezüchtet werden konnten, ließen sie sich doch mit den heimischen Schafrassen kreuzen und trugen zur Verfeinerung ihrer Wolle bei. So lieferte die 1765 von dem Kurfürsten FRIEDRICH AUGUST VON SACHSEN eingeführte Merinozucht die feine, wellige Elektoralwolle. In England konnte das um 1750 herum eingeführte Merinoschaf selbst nicht gedeihen; aber seine Kreuzung mit den heimischen, nach dem schottischen Cheviotgebirge benannten Schafen mit ihren langen, kräftigen, wenig gekräuselten Haaren ergab die wertvolle Crossbredwolle mit mittleren Eigenschaften.

Die deutsche Wollerzeugung erreichte ihre höchste Blüte um 1860 herum. Damals wurden in Deutschland über 28 000 000 Schafe gezählt, die 34 000 *t* Wolle lieferten. Von da an ging die Zahl der Schafe von Jahr zu Jahr zurück bis auf 5 448 000 im Jahre 1914 und 4 083 934 im Jahre 1926, da sie sich gegenüber der den Weltmarkt beherrschenden Wollerzeugung des Auslandes, namentlich Australiens, nicht mehr lohnte.

Australien besaß keine einheimischen Schafe; aber schon bei den 1793 aus Indien eingeführten Tieren verwandelten sich die straffen Haare unter dem Einfluß des australischen Klimas bald in weiche Wolle. Kurz darauf wurde mit englischen Schafen und später mit spanischen Merinos gekreuzt. Die seitdem einsetzende Steigerung in der Zahl australischer Schafe ergibt die folgende Übersicht:

Jahr	1800	1820	1840	1860	1880	1890	1900	1908	1913	1925
1000 Schafe	6	290	6000	20 000	64 000	102 000	92 000	109 000	109 855	107 000

Das günstige Klima findet sich im Südosten des Festlandes und auf Neuseeland. Auf den dortigen ungeheuren Strecken allerbesten Weidelandes halten sich die Tiere das ganze Jahr im Freien auf. Die verringerte Zahl für 1900 erklärt sich aus einer Periode jahrelanger Dürre. Große Herden mußten wegen Futtermangels abgeschlachtet werden. Daraufhin sind viele artesische Brunnen erbohrt und künstliche Tiertränken angelegt worden. Die australische Wolle besteht heute zu $^2/_3$ aus Merino und $^1/_3$ aus Crossbred.

Ähnlich günstiges Klima für die Schafzucht weisen die La-Plata-Staaten, Argentinien und Uruguay, auf. Dort wurden 1820 spanische Merinos eingeführt; 1908 zählte man 90 000 000 Schafe. Neuerdings geht die Zucht etwas zurück; sie muß infolge der zunehmenden Bevölkerung dem Ackerbau weichen; auch legt man aus demselben Grunde mehr Gewicht auf die Zucht von Fleischschafen. 1925 zählte man in den La-Plata-Staaten nur noch 57 000 000 Schafe (36 000 000 in Argentinien, 21 000 000 in Uruguay). Die La-Plata-Wolle besteht zu $^2/_5$ aus Merino, zu $^3/_5$ aus Crossbred.

Das dritte für die Schafzucht günstige Land ist Südafrika. Zwar mißglückte der erste Versuch der Einführung spanischer Merinos 1788; doch wurde 1812 der Versuch mit sächsischen Zuchtschafen mit mehr Erfolg wiederholt, und 1913 zählte man in Kapland, Transvaal und Oranjefreistaat 35 710 000 Schafe, 1925 noch 31 000 000.

Bau des Wollhaares. Die Wollhaare wurzeln mit der sog. Papille auf der Unterhaut (cutis) (Abb. 155). In der Papille *d* befinden sich die der Ernährung dienenden Blutgefäße. Das Haar *a* wächst im sog. Haarbalg empor und durchbricht mit ihm die Oberhaut (epidermis); in verhorntem Zustande tritt es an die

Oberfläche. Unter der Oberhaut neben den Haarbälgen liegen je 1—2 Talgdrüsen *g*, deren Absonderung das Haar schützen soll und den Hauptbestandteil des sog. Wollschweißes bildet. Bei den meisten veredelten Wollen liegen die Haarbälge in Nestern zusammen. Infolgedessen verkleben die Spitzen der einzelnen Haare beim Heraustritt aus dem Neste durch den Schweiß zu gemeinschaftlich weiterwachsenden Strähnen. Auf das cm^2 kommen 7—8 Strähne zu 100 und mehr Haaren. Die Vereinigung mehrerer solcher Strähne bezeichnet man als Stapel und das gesamte Haarkleid des Schafes als Vließ.

Gemeinhin unterscheidet man am vollkommen ausgebildeten Haar 3 Zellschichten: 1. in der Mitte den aus rundlichen Zellen bestehenden Markzylinder; 2. die umgebende eigentliche Faserschicht; sie besteht aus spindelförmigen, innig miteinander verbundenen Zellen und verleiht dem Haare Festigkeit und Elastizität; 3. die Cuticularschicht, das Schuppenepithel. Die Schuppen liegen wie Dachziegel übereinander und verraten durch ihr eigentümliches Bild die Wolle sofort unter dem Mikroskop.

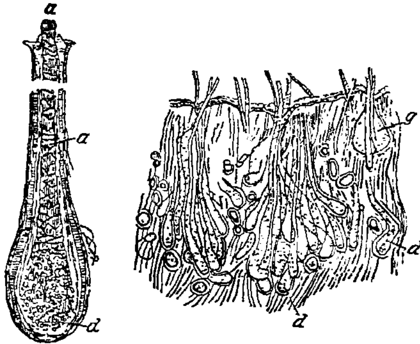


Abb. 155. Wurzel des Wollhaares und Nest von Wollwurzeln und Fettdrüsen. *a* Haar, *d* Papille, *g* Talgdrüse.

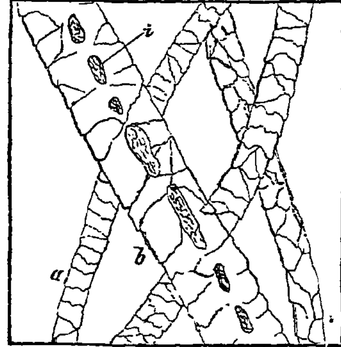


Abb. 156. Verschiedene Wollsorten. *a* Merinowolle; *b* Leicesterwolle (Grannenhaar); *i* Markzellen-Insel-Wolle.

Von diesen 3 Gewebselementen ist das erste und das dritte bei den verschiedenen Arten von Haaren mehr oder weniger stark entwickelt und kann auch ganz fehlen. Darnach unterscheidet man 1. die markfreien Flaum- oder Wollhaare, die im wesentlichen das Kleid des Kulturschafes bilden; 2. die markhaltigen kurzen Stichelhaare, die an Beinen und Gesicht des Kulturschafes, auch am Rumpf des wilden Schafes auftreten; 3. die fast immer markhaltigen langen Grannenhaare, die der englischen Leicesterrasse eigentümlich sind (Abb. 156 und Bd. VI, 419, Abb. 161). Die Grannen- ebenso wie die Stichelhaare lassen sich nur schwer verspinnen und färben; daher wird durch ihr Auftreten der Wert einer Wolle sehr herabgemindert. Sie sind unter dem Mikroskop unschwer durch 3 Merkmale zu erkennen: 1 die stark entwickelte Markschicht; 2. die größere Breite; 3. die verhältnismäßig kleinen Schuppen.

Am meisten wird der Charakter einer Wolle durch die Schuppenschicht beeinflußt. Bei den feinen Wollsorten umfaßt meist eine einzige große Schuppe das Haar ringförmig, so als bestünde es aus lauter ineinandergesteckten Bechern; auch steht der obere Rand der Schuppen vom Haare ab. Bei den groben Wollen dagegen erscheinen die Schuppen schmäler, dicker, unklarer, sie greifen nicht mehr so deutlich übereinander, sondern stoßen plattenförmig aneinander (Abb. 156).

Die Zahl der Schuppen beträgt nach Hanausek (Lehrbuch der technischen Mikroskopie, S. 118) rund 100 auf 1 *mm* und ist ein Erkennungsmerkmal für das Haar einer bestimmten Tierrasse. Er fand für:

Schafwolle	superelekta	100	Angorawolle	53
	ordinäre	105	Weiße Alpako	90
	Merino, Nadelstapel	114	Vicuña	100
	prima sächs. Strichwolle	121	Braune Alpako	150

Auf dem Vorhandensein der Schuppen beruht auch wahrscheinlich die Fähigkeit der Wolle zu filzen (krimpen). Wenn man ein derartiges, mit Wasser, Seife, Säuren oder Alkalien durchtränktes Haar drückt oder reibt, so wird es sich in der Richtung des Wurzelendes fortbewegen. Zwei nebeneinanderliegende Haare, deren Wurzelenden entgegengesetzt sind, können sich nur solange aneinander entlang bewegen, bis die Schuppenränder sich ineinandergeschoben haben; sie sind dann ohne Verletzung der Schuppen nicht mehr voneinander zu trennen (Abb. 157) s. auch Pinagel, Leipz. Monatschr. Textilind. **1908**, 248). Auf diesem Vorgang beruht die Fabrikation von Tuchen durch das Walken (Bd. I, 568). Mit dieser Erklärung steht im Einklang, daß Grannen, ferner Wollen, die ihre Schuppen eingebüßt haben, wie gechlorte und Gerberwolle, nicht mehr filzen.

Wollgewinnung. Darunter sind die teils zu den Obliegenheiten des Schafzüchters, teils zu denen des Wollhändlers gehörenden Arbeiten zu verstehen, die

der Verspinnung voranzugehen haben. Es sind deren 4: die Schafschur, das Sortieren, die Wollwäsche und die Entklettung.

1. Die Schafschur erfolgte früher allgemein mit der Handschere mit federndem Bügel, später mit der amerikanischen Handkammschere; neuerdings auch maschinell. E. Müller gibt als durchschnittliche Tagesleistung an (Glafey, Die Rohstoffe der Textilindustrie, 2. Aufl., S. 144): für einen Handscherer in Deutschland 15–20 Schafe oder 8–10 Widder; für einen Maschinenscherer 125 Schafe. Die Wolle wird glatt an der Haut abgeschnitten, das Vließ möglichst zusammengelassen. Die von den Füßen, den Backen, der Stirne und dem Schwanze abfallenden Stücke oder Locken werden meist in das Vließ eingerollt und dieses zusammengebunden und zu Ballen verpackt. Meist wird nur 1mal im Jahre geschoren — Einschurwolle, seltener 2mal, im Frühjahr — Winterwolle — und Anfang Herbst — Sommerwolle. Als Lammwolle bezeichnet man die Wolle des zum erstenmal geschorenen, noch nicht ein Jahr alten Tieres; sie ist kenntlich an der feinen Spitze, in die das Haar ausläuft, auch ist sie besonders weich und geschmeidig; aber ihre Festigkeit steht hinter der der Mutterwolle zurück. Erstlings- oder Jährlingswolle nennt man die Wolle von über ein Jahr alten, zum erstenmal geschorenen Tieren. Der Wollertrag eines Schafes, Rückenwäsche und Einschurwolle vorausgesetzt, stellt sich durchschnittlich auf 1–2 *kg* und schwankt je nach Rasse, Geschlecht, Ernährung und Alter des Tieres. Der Widder gibt das $1^1/_2$–2fache des Schafes. Bis zum 6. Lebensjahre steigert sich Menge und Güte der Wolle und nimmt vom 7. an ab. Deshalb pflegt man die über 7 Jahre alten Schafe zu mästen und zu schlachten (Merz- oder Brackschafe).

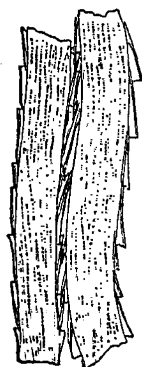


Abb. 157. Ineinandergefilzte Wolle.

Die Wolle von geschlachteten Tieren heißt Sterblingswolle, wenn die Tiere an einer Krankheit zugrunde gegangen sind, infolge deren natürlich auch die Haare entartet sind, Gerberwolle, wenn sie als Nebenprodukt in den Gerbereien durch Bestreichen der auf dem Schabebock von Fleischteilen befreiten Innenseite der Haut mit Chemikalien wie Kalk und Natriumsulfid und Herausraufen der so gelockerten Haare gewonnen wird. Neuerdings werden aber auch Hautwollen in eigenen Fabriken gewonnen, die auf die möglichste Erhaltung der Wolle Wert legen. Die Haare werden dann gerade wie vom lebenden Tier von den Fellen abgeschoren oder mit elektrisch geheizten Drähten dicht an der Haut abgesengt. Bei dem sog. Schwitzverfahren werden die Felle einige Tage in Wasser eingeweicht, dazwischen mehrmals ausgepreßt, um den Schmutz zu entfernen, und in dunklen warmen Räumen aufgehängt. Auch hierbei lockert sich der Zusammenhang der Haare mit der Haut so weit, daß sie sich herausziehen lassen. Im Gegensatz zur Gerberwolle ist aber solche Hautwolle gar nicht angegriffen und bei sonst gleichen Verhältnissen einer gewöhnlichen Schurwolle durchaus ebenbürtig (Kapff und Mundorf, „Das deutsche Wollengewerbe“ **36**, 1503 [1904]). Die Gerber- und überhaupt die Raufwollen verraten sich leicht unter dem Mikroskop durch die Gegenwart der Haarwurzeln (Pinagel, Leipz. Monatschr. Textilind. **1909**, 289).

2. Das Sortieren bezweckt die Vereinigung gleichgearteter Teile des Vließes, damit die daraus bereitete Spinnpartie in sich möglichst gleichmäßig und für die Erzeugung einer bestimmten Warengattung geeignet zusammengesetzt ist. Dadurch wird unnötigem Spinnereiabfall vorgebeugt. Für Streichgarnspinnereien genügen meist 3 Sorten; Kammgarnspinnereien dagegen erfordern oft bis zu 8.

Mit Bezug auf Feinheit und Güte der Wolle ordnen sich die Körperteile des Schafes folgendermaßen:

a) Schulterblätter	*d)* Keule	*g)* Kreuz	*k)* Oberschenkel	*m)* Stirn
b) Flanken	*e)* Nacken	*h)* Kehle und Brust	*l)* Schwanzwurzel und Wolfsbiß	*n)* Scheitel
c) Halsseiten	*f)* Rückgrat	*i)* Oberhals		*o)* Unterfuß

Bei zusammenhängendem Vließ sind die einzelnen Teile leicht zu erkennen. *a—d* bilden die sog. edlen Vließteile. Als Beispiel sei das Ergebnis der Sortierung deutscher Schweißwolle in einer Kammgarnspinnerei angeführt:

Wolle AA . . . 3,0%	Wolle BI . . . 29,9%	Wolle D . . . 0,1%	Futterstücke . . . 0,1%
„ AI . . . 46,4%	„ BII . . . 2,8%	„ EI . . 7,2%	Fußlocken 0,6%
„ A . . . 8,1%	„ C 0,9%	„ EII . . 0,9%	

Selten wird eine Wollsorte für sich versponnen; sie wird vielmehr entweder mit verschiedenen gleichfarbigen Sorten vermischt oder mit verschiedenfarbigen gemischelt (Melangen). Im letzteren Falle unterscheidet man die in größeren Mengen verwendete Grundfarbe von der oder den Stichfarben, die nur abtönen sollen. Die Stichfarbe soll sich gleichmäßig über die Grundfarbe verteilen; man verwendet deshalb gröbere, wenig gekräuselte und kurzstapelige Wollen dazu, die sich auf der Krempel leicht auflösen lassen.

3. Die Wollwäsche soll die Wolle von den bis zu 80% betragenden natürlichen Verunreinigungen befreien und verspinnbar machen. Diese Verunreinigungen bestehen zu 20—40% aus dem dem Körper des Schafes entstammenden Wollschweiß

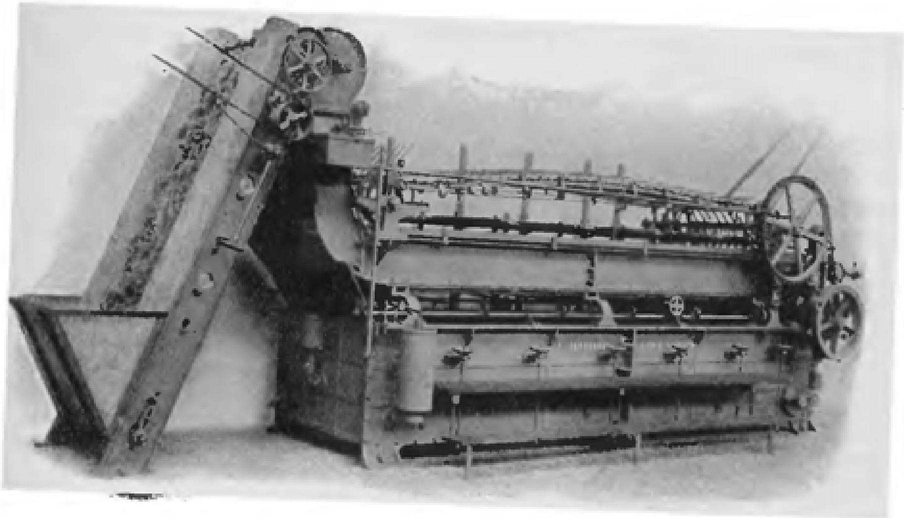


Abb. 158. Pottasche-Auslaugmaschine mit Selbstaufleger für Verbindung mit einem Wollöffner von F. BERNHARDT, Leisnig.

— Wollschweißsalzen und Wollfett — und zu 20—40% aus von außen in das Vließ gelangten Fremdkörpern — Staub, Sand, Kot und Pflanzenteilen. Ihre Menge schwankt je nach Rasse, Alter und Aufzucht.

Das Wollfett läßt sich leicht mit Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Äther ausziehen und für sich erhalten. Über die Zusammensetzung, Gewinnung und Verwendung des Wollfettes s. Bd. X, 553. Die Wollschweißsalze lassen sich durch Wasser ausziehen; sie bestehen hauptsächlich aus den Kaliumsalzen von Fettsäuren (Essig- bis Stearin- und Ölsäure), Oxysäuren (Glykol- und Milchsäure), Aminosäuren (Glykokoll und Leucin), 2basischen Säuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfel- und Weinsäure), Harnsäure, Benzoesäure, Hippursäure u. a. Von anorganischen Säuren sind nachgewiesen worden: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure, von sonstigen Basen Ammoniak, Mono- und Trimethylamin, Natron, Kalk, Magnesia, Tonerde, Eisen und oft Arsen. Über die Verarbeitung auf Pottasche s. Bd. VI, 373.

Die Fremdkörper werden zugleich mit dem Fettschweiß beim Waschen der losen Wolle entfernt; nur die pflanzlichen Verunreinigungen (Kletten, Stroh und Futterteile) müssen entweder mechanisch im Klopf- oder Klettenwolf oder chemisch durch Carbonisieren beseitigt werden.

Man hat zu unterscheiden, ob die Wolle bereits die sog. Rücken- oder Pelzwäsche (auf dem Tier vor der Schur) oder die Vließwäsche (nach der Schur, sog. „Scoured wools“) oder noch keinerlei Wäsche erfahren hat. Im letzteren Falle unterwirft man sie der sog. Vorwäsche. Diese bezweckt, der Wolle den größten Teil der Schweißsalze zu entziehen, um daraus Pottasche zu bereiten. Die dem Ballen entnommene Wolle wird zunächst auf einem Öffner gezupft und geschlagen, der dem Öffner der Baumwollspinnerei ähnlich eingerichtet ist. Von dem Öffner

gelangt die Wolle ohne weiteres in eine Pottasche-Auslaugmaschine (Abb. 158 zeigt eine solche Maschine von F. BERNHARDT, Leisnig, *D. R. P.* 175 421, 177 520, s. auch *D. R. P.* 218 522, 225 669, 229 710, 230 299), in der sie systematisch mit lauem Wasser ausgezogen wird. Die Laugen werden zum Sirup eingedampft, in Flammöfen getrocknet und calciniert. Zur Verbrennung der dabei entstehenden übelriechenden Schwelgase hat O. ZAHN (*D. R. P.* 206 747) einen Apparat gebaut. Die erhaltene Pottasche beträgt etwa 3% vom Gewicht der Wolle. Sie enthält außer 78,5% K_2CO_3 noch etwa 5,7% KCl, 2,8% K_2SO_4 und 4,6% Na_2SO_4. Vgl. auch Bd. **VI**, 373.

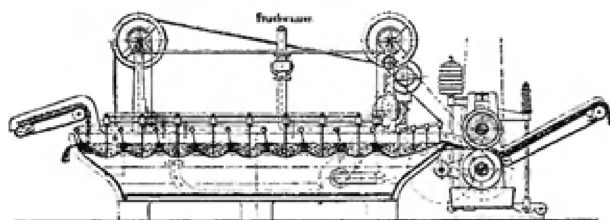


Abb. 159. Rechteckige Spülmaschine von F. BERNHARDT, Leisnig.

Die so vorgewaschene ebenso wie die rücken- und vließgewaschene Wolle enthält noch alle in Wasser unlöslichen Verunreinigungen, vor allem das Wollfett. Dieses kann auf zweierlei Weise entfernt werden, durch Anwendung alkalischer Seifenbäder (alte Fabrikwäsche, man verwendet etwa 10% calc. Soda, gelöst in 40° warmem Wasser, oft unter Zusatz von Ammoniak und Seife) oder mittels flüchtiger Lösungsmittel. Die Fabrikwäsche wird je nach der Größe der Erzeugung verschieden gehandhabt.

Kleine Betriebe benutzen einfache Behälter, in denen die Wolle mittels Gabeln in der Waschlauge bewegt wird. Darnach wird sie zum Abtropfen in Körbe geworfen und die Arbeit so oft wiederholt, bis die Wolle rein ist.

Mittlere Betriebe benutzen selbsttätige Einweichbehälter. Hier wird die Wolle über den Siebboden eines gußeisernen Bottichs durch ein endloses Rechenwerk fortbewegt, während sie von Lauge kräftig bestrahlt wird, die durch Pumpen dem Einweichbehälter entnommen und in ständigem Kreislauf den Spritzrohren zugeführt wird. Am Ende der Maschine wird die Wolle durch einen Elevatorrechen einen sanft ansteigenden Siebboden hinauf und zu dem Quetschwerk hin befördert. Die abgepreßte Wolle gelangt dann zur eigentlichen Spül- oder Waschmaschine, die mit Gabeln zur Bewegung der Wolle ausgestattet ist. Man unterscheidet solche mit eiförmigem und rechteckigem Behälter. Letztere sind vorzuziehen, da sie einen ununterbrochenen Betrieb gestatten und weniger Wasser gebrauchen (Abb. 159).

Größere Betriebe verwenden den 30–35 *m* langen Leviathan. In ihm sind Einweichbehälter und Spülmaschinen zu einem System von 4–5 hintereinander angeordneten Bottichen vereinigt. Die Wolle wird von den Zinken mehrerer Rechen durch die einzelnen Bottiche geführt, an deren Ende sie jedesmal durch einen Elevator auf einen endlosen Lattentisch gelegt wird. Dieser schiebt sie 2 schweren, mit Kammzug umwickelten Quetschwalzen zu. Ein dahinter befindlicher Lattentisch führt sie in den nächsten Bottich oder schließlich in die Trockenvorrichtung. Die Bottiche haben einen herausnehmbaren Siebboden und darunter den eigentlichen, konisch verlaufenden Boden, an dessen tiefster Stelle sich der Schlamm ansammelt, um von dort entleert zu werden. Der letzte Bottich erhält reines kaltes Wasser. Dieses wandert der Reihe nach in die vorhergehenden Behälter, indem es allmählich bis auf 40° erwärmt wird. Dem ersten, dem Einweichbottich, und den beiden



Abb. 160. Ende, letzte Spül- und Trockenmaschine, eines Leviathans von F. BERNHARDT, Leisnig.

nächsten, den Entfettungsbottichen, wird Seife und Alkali in abnehmender Menge zugesetzt. Abb. 160 zeigt das Ende eines Leviathans von F. BERNHARDT, Leisnig, nämlich die letzte Spülmaschine mit anschließender Trockenmaschine.

Aus dem Wollwaschwasser wird das Fett mit Schwefelsäure abgeschieden, oder es wird erst mit Kalk die Kalkseife ausgefällt und diese mit Salzsäure zersetzt (s. Wollfett, Bd. X, 553). Der Wert des so gewonnenen Wollfetts ist von Jahr zu Jahr gestiegen. So kommt es, daß man mehr und mehr von der Pelz-, Vließ- und Vorwäsche absieht, bei der ein Teil des Fettes verlorengeht, und sofort zur Fabrikwäsche schreitet. Man verzichtet also auf die Gewinnung von Pottasche und erhält dafür alles Fett.

Den Gesichtspunkt möglichst vollkommener Fettgewinnung verfolgen auch die Verfahren zum Entfetten der Wolle mit flüchtigen Lösungsmitteln. Sie umgehen zugleich die von dem schwankenden Reinheitsgrad der Wollen herrührende Schwierigkeit, daß einmal durch zu warmes und zu alkalisches Waschen eine gelbe, spröde, schlecht verspinn- und walkbare, ein anderes Mal durch zu mildes Waschen eine ungenügend gereinigte Wolle erhalten wird. Zum Entfetten dient Benzin, dessen Feuergefährlichkeit dadurch eingeschränkt wird, daß man die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd verdrängt. In Deutschland werden derartige Anlagen von der Firma MARTINI & HÜNEKE, Berlin, gebaut. Die erhaltenen fetthaltigen Benzinlösungen werden durch Filterpressen geklärt, verdampft und der Rückstand auf Lanolin und Degras verarbeitet. Die entfettete Wolle wird dann durch einfaches Spülen in lauwarmem Wasser vollständig entschweißt.

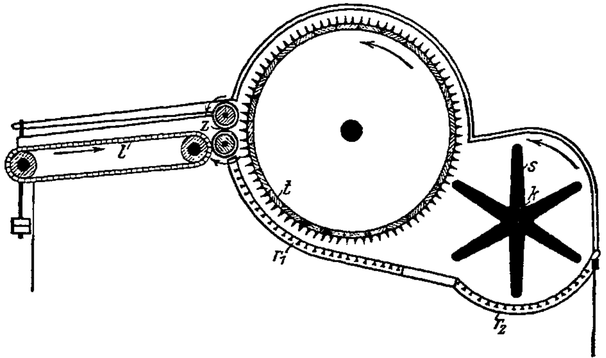


Abb. 161. Schema eines Klettenwolfes.

Der Vorzug der Wollentfettungsverfahren auf trockenem Wege gegenüber dem nassen beruht auf der größeren Schonung der Faser. Freilich besteht die Gefahr einer zu weitgehenden Entfettung, wodurch die Faser hart, brüchig und schlecht verspinnbar werden könnte (v. KAPFF, *Färb. Ztg.* **1902**, 330); doch läßt sich dieser Gefahr bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten vorbeugen. Nach H. HEY (Journ. Soc. Dyers & Col. **1920**, 11) soll der Fettgehalt nicht unter $^1/_2\%$ gebracht werden.

4. Die Entklettung. Nach der Reinigung kann die Wolle häufig noch nicht gleich zu Streichgarn versponnen werden, da sie noch Bestandteile enthält, welche durch die Wäsche nicht entfernt werden: Klettenteile, die Früchte einer Distelart. Der Faden bricht beim Feinspinnen an der Stelle, wo ein fremder spröder Stoff sich befindet, oder, was noch unangenehmer ist, die Verunreinigung spinnt sich im Faden ein und erzeugt ein „spitzes" Garn. Im gefärbten Gewebe bleiben solche Pflanzenteile ungefärbt und treten als Knötchen hervor.

Die mechanische Entfernung der Klettenteile durch die sog. Klettenwölfe (Abb. 161) erfüllt ihre Aufgabe nur zum Teil; bei zu enger Einstellung der Zubringerwalzen z gegenüber dem ringsum mit Stahlstiften besetzten Tambour t zerreißen die durch das Lattentuch l herangeführten Wollhaare, bei weiterer Einstellung wird ein Teil der Kletten, namentlich die mit Widerhaken versehenen Futterreste, durchgelassen. Auch kommt es vor, daß die Kletten durch den Wolf, statt gelöst, zerrissen werden und die dann entstandenen Teilchen noch schwieriger zu entfernen sind. Vom Tambour t gelangt die Wolle zu der Klopfwelle k mit den Stiften s; die herausgelösten und herausgeklopften Kletten fallen durch die Roste r_1 und r_2.

Bei Kammwolle wird ein großer Teil der Kletten durch das „Kämmen" entfernt.

Wenn die Rohwolle stärker verunreinigt ist, werden die Pflanzenreste chemisch entfernt (Carbonisation).

Carbonisation. Das Carbonisieren („Brennen") bezweckt die Zerstörung der in wollenen Stoffen vorhandenen Teilchen pflanzlicher Herkunft auf chemischem

Wege. Der Vorgang besteht nicht, wie der Name anzudeuten scheint, in einer Verkohlung, sondern in einer Überführung der Cellulose in leicht zerreibliche und entfernbare Hydrocellulose. Es wird hauptsächlich zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung vorgenommen, da die pflanzlichen Stoffe sich mit den üblichen sauren Wollfarbstoffen nicht anfärben und im fertigen Gewebe als helle Pünktchen, sog. „Noppen", erscheinen würden. Diese müßten, wenn sie nicht durch Carbonisieren vorher entfernt wären, später mit der „Nopptinktur" überfärbt oder aus dem Gewebe (s. Appretur, Bd. I, 559) mit dem „Noppeisen" entfernt werden, oder es wird überhaupt erst im Stück bei der Appretur carbonisiert. Die Einführung der Baumwolle und Wolle im gleichen Ton färbenden Halbwollfarbstoffe hat in vielen Fällen das Carbonisieren überflüssig gemacht und bewirkt, daß nicht nur die Baumwolle erhalten, sondern auch die durch den Vorgang immerhin etwas in Mitleidenschaft gezogene Wolle geschont wird. Kürzere oder schwächere Fasern lassen sich nach dem Carbonisieren nicht mehr so gut verspinnen.

Chemische Hilfsmittel. Zur Überführung der Cellulose in Hydrocellulose dienen sowohl Säuren, wie Schwefel- und Salzsäure, als auch bei höherer Temperatur Säuren abspaltende Salze, wie Aluminium-, Magnesium- und Zinkchlorid. Schwefelsäure, etwa 4^0 *Bé* stark, wird am meisten angewendet; sie wirkt schon bei $80-100^0$ carbonisierend. Salzsäure, durch Erhitzen vergast, dient besonders zum Carbonisieren der Lumpen. Aluminiumchlorid, seltener Magnesium- und Zinkchlorid, werden für gefärbte Stoffe bevorzugt, da sie nicht so scharf wirken. Freilich muß dafür die Temperatur über 100^0, bis auf $110-115^0$, gesteigert werden. Man wendet $8-10^0$ *Bé* starke Lösungen an.

Mechanische Hilfsmittel. Zum Tränken der Wolle mit den sauren Lösungen dienen Einweichbottiche, für diesen besonderen Zweck mit Bleiblech ausgeschlagen und mit Abquetschvorrichtung versehen. Die gleichmäßig durchtränkte Wolle wird abgeschleudert und gelangt sofort – damit nicht örtliches Antrocknen und stellenweise Konzentration eintritt – in den Carbonisierofen. Dieser stellt nichts anderes als eine der üblichen Trockenvorrichtungen dar, nur mit dem Unterschied, daß höher erhitzt werden kann und daß zwei Kammern vorgesehen sind, eine bei niederer Temperatur von $50-60^0$ zum Vortrocknen, die andere bei der zum Carbonisieren erforderlichen höheren Temperatur. Würde die Wolle unmittelbar in die hoch erhitzte Kammer gelangen, so würde sie stark angegriffen werden.

Ausführung. Auf jeden Fall muß die Wolle vor dem Carbonisieren sorgfältig entfettet sein. Ferner ist darauf zu achten, daß die Wolle gleichmäßig von der Carbonisierflüssigkeit durchtränkt wird und daß sie nicht länger als nötig im Apparat verweilt. Nach dem Brennen wird lose Wolle zunächst gewolft. Ein solcher Carbonisierwolf besteht aus einer Welle mit schraubengangförmig angeordneten Schlägern. Diese klopfen den aus zermürbten Pfanzenteilen bestehenden Staub aus der von links nach rechts durch den Apparat getriebenen Wolle heraus und werfen die gereinigte Wolle auf einen am rechten Ende befindlichen Auswurftisch. Es folgt das Entsäuern. Die Hauptmenge der Säure wird durch Waschen mit Wasser, der Rest mit 2^0 *Bé* starker Soda auf den üblichen Waschmaschinen entfernt. Zum Schluß wird wieder gründlich gespült. Nunmehr wird getrocknet und versponnen.

Eine besondere Besprechung verlangt die Carbonisation der Lumpen, um daraus spinnbare Wollfassern wieder zu gewinnen, sog. Kunstwolle.

Kunstwolle ist die aus fertigen rein- oder halbwollenen Geweben oder Gewirken wiedergewonnene Wolle. 1813 wurden zuerst in England Versuche gemacht, aus Wollumpen wieder verspinnbare Fasern herzustellen. 1845 kam solche Kunstwolle unter dem Namen Shoddy in den Handel. Sie wurde aus reinen ungewalkten Geweben, wie Flanellen, Decken, Teppichen, ferner Wirk- und Strickwaren hergestellt. Dabei wurde die Faser so schonend behandelt, daß sie ihre ursprüngliche Länge, $1^1/_2-3$ *cm*, behielt. Später zerriß man auch Lumpen aus Tuchen, also gewalkten Stoffen, und brachte sie unter der Bezeichnung Mungo (aus it must go = es muß gehen) in den Handel. Die Mungofaser ist nur noch $^1/_2-2$ *cm* lang und weniger wert. 1852 schuf GUSTAV KÖBER in Cannstadt durch die Erfindung der Carbonisation die Möglichkeit, auch aus ungewalkten Halbwolllumpen die Wolle wiederzugewinnen, indem diese unter Zerstörung der Baumwolle durch Säuren in der Hitze „extrahiert" wird. Derartige Erzeugnisse kommen als Extrakt oder Alpaka in den Handel und stellen die geringstwertige Kunstwolle dar.

Die Fabrikation der Kunstwolle ist einfach. Die Hauptsache ist, daß die Lumpen zunächst nach den erwähnten 3 Klassen gesondert werden, ferner nach Farbe, Reinheit und Abgetragenheit, zugleich werden Knöpfe, Haken und Besätze ab-

geschnitten. Hierauf wird in einem Wolf entstäubt, wobei die herausgeschlagenen Staubteile (40—70%) durch einen Ventilator abgesaugt werden. Shoddy wird nun häufig noch auf der üblichen Wollwaschmaschine gewaschen, während Mungo unmittelbar nach dem Entstäuben gerissen wird. Alpaka wird vorher **carbonisiert**, seltener mit Schwefelsäure, heute fast nur noch mit Salzsäuregas in der SCHIRPschen Trommel (Abb. 162).

In der 5eckigen Trommel *A* werden die Hadern vorgetrocknet, indem der Ventilator *V* durch Aschenfall *m* und Koksfeuer *d* sowie Rohrleitung *o* und *p* Luft ansaugt und durch *q* und *r* in die Trommel *A* und schließlich durch deren durchlochte Wand nach dem Kanal *s* drückt. Im Innern hat die Trommel Haken, die während der langsamen Umdrehung die Hadern mitnehmen und wieder fallen lassen, also in ständiger Bewegung halten. Sobald die Hadern trocken sind, schließt man den Schieber in der Rohrleitung *q* und öffnet den in *x*; der Ventilator bläst nun die heiße Luft nicht durch die hohle Achse in die Trommel, sondern durch Heizkästen unter der Trommel in den Kanal *k*; dann läßt man aus dem Tonbehälter *w* in den Behälter *h* Salzsäure eintröpfeln. Von hier entnimmt sie der mit der Retorte *B* zugleich an der Trommel *A* sitzende und sich um die gleiche Achse drehende Schöpfer *g* und entleert sie durch *f* in die Retorte, wo sie verdampft wird. Infolge eines Selbstverschlusses von *g* entweicht sie durch *i* in die Trommel *A*. In dem die Trommel umgebenden, ummauerten Raum pressen sich die Gase etwas zusammen; zu hoher Druck macht sich durch Austreten leichter Salzsäureschwaden an den Achsen und an der Tür im Mauerwerk bemerkbar. In diesem Fall lüftet man die zum Kanal führenden Schieber ein wenig. Der Carbonisierstaub fällt in dem Maße, wie er sich bildet, durch die Löcher der Trommel *A* auf den ganz feuerfreien Boden *z*, so daß die

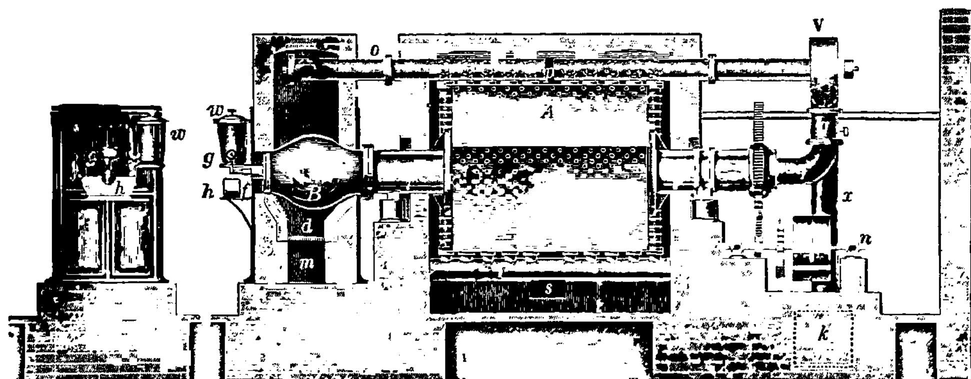


Abb. 162. SCHIRPsche Carbonisiertrommel für Lumpen von H. SCHIRP, Vohwinkel.

Ware immer rein bleibt und das Gas leichten Zutritt zu ihr hat. Das Rohrstück *q* läßt sich entfernen, um durch die hohle Trommelachse *r* eine Probe des Carbonisiergutes mit einem Haken entnehmen zu können. Ist genügend carbonisiert, so wird Schieber *s* geöffnet und die Ware gelüftet und gekühlt. Dann wird die Tür im Mauerwerk geöffnet, die Trommel mit Hilfe des Getriebes bei *n* für die Entleerung eingestellt, der Staub unter der Trommel weggekehrt und die Trommeltür geöffnet zur Entnahme der fertigcarbonisierten Ware. Zum Schluß werden die Lumpen neutralisiert, gespült, gefärbt, getrocknet und auf einem Wolf zu einzelnen Fasern zerrissen, um von neuem versponnen zu werden. Dunkle Hadern werden, wenn sie in hellen Tönen gefärbt werden sollen, vorher abgezogen (SCHWARZ, *Färb. Ztg.* **1908**, 173).

Das **Reißen** geschieht auf dem Lumpenwolf, der die Lumpen zwischen einem mit Sägezähnen besetzten Tambour und ebensolchen Arbeitswalzen hindurchführt und in einzelne Wollhaare auflöst. Da der Extrakt hierbei den wenigsten, die Mungo den meisten Widerstand entgegensetzt, wählt man den Zahnbeschlag des Wolfes dementsprechend aus. Die gebildeten Wollhaare werden durch Bürsten aus den Zähnen des Tambours herausgeschlagen oder durch Abnehmerwalzen als zusammenhängender Flor abgestreift. Shoddy- und Mungolumpen werden vor dem Zerreißen mit einer Oleinemulsion eingesprengt, die etwa 8%, später wieder leicht auswaschbares Olein enthält. Dadurch werden die Haare geschmeidiger und zerreißen auf dem Wolf nicht so leicht.

Die Kunstwollfabrikation hat billige wollene Kleidung weithin verbreitet. In der Kammgarnspinnerei läßt sich Kunstwolle zwar wegen ihres kurzen Stapels nicht verwenden, wohl aber in der Streichgarnspinnerei, und die meisten billigen Tuche enthalten 70% und noch mehr davon. Gute Tuche, z. B. für die Heeres-

verwaltungen, sollen keine Kunstwolle enthalten. Ihr Nachweis ist äußerst schwierig und kann nur auf Grund reicher Erfahrung geführt werden. Das wichtigste Merkmal ist die Vielfarbigkeit der einzelnen Kunstwollfasern bei Betrachtung unter dem Mikroskop. Auch läßt die Anwesenheit von Baumwollfasern auf die Verwendung von Alpaka schließen.

Physikalische Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften der Wolle sind in erster Linie maßgebend für die Beurteilung ihrer Güte.

Die Farbe ist gewöhnlich gelblichweiß; nur die Landschafe und die Heidschnucken der Lüneburger Heide sind auch braun bis schwarz. Diese Naturfarbe wird durchaus nicht geschätzt und bei der Zucht ausgemerzt. Sie unterscheidet sich von einer entsprechenden künstlichen Färbung durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien. Auch nach schärfster Behandlung läßt sich in den Faserzellen immer noch die Anwesenheit von Farbkörnerreihen erkennen. Solche Wollen lassen sich daher nicht bleichen und müssen für dunkle Stoffe verwendet werden.

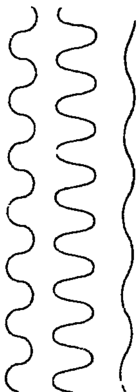


Abb. 163. Wollhaare.

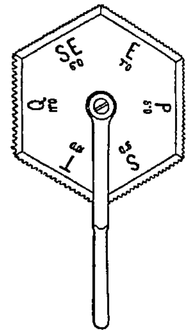


Abb. 164. Wollklassifikator.

Die Länge der Faser wechselt je nach den verschiedenen Rassen und nach dem Körperteil und reicht bei Streichwolle von 10—15, bei Kammwolle von 10—30, ja 40 und 50 *cm*. Von dieser Länge des ausgestreckten Haares ist zu unterscheiden die ohne Ausreckung der Kräuselungen gemessene Stapellänge.

Die Kräuselung des Haares wird ausgedrückt durch die Anzahl Wellen, die auf 1 engl. Zoll = 2,54 *cm* kommen. Man unterscheidet normalbogiges (im Halbkreis am begehrtesten), hochbogiges (über den Halbkreis) und flachbogiges (unter dem Halbkreis) aufsteigendes Haar (Abb. 163). Regelmäßige Bögen deuten auf die Herkunft von gesunden Zuchtschafen. Die feinsten Merinowollen haben die meisten Kräuselungswellen. Die Zahl bestimmt man entweder mit dem sog. Fadenzähler, einer Lupe über einem ausgeschnittenen Quadrat von 1 *cm* Seitenlänge, oder mit einem besonderen Kräuselungsmesser, z. B. mit dem von SORGE erfundenen Wollklassifikator (Abb. 164). In einer mit Handgriff versehenen Messinggabel lagert eine Messingscheibe drehbar; ihre 2,6 *cm* langen Seiten sind mit regelmäßigen Auszählungen von seitenweise zunehmender Feinheit versehen, nämlich:

SE (Superelekta)	= 6° D[1]	hat	32	Auszählungen	*S* (Sekunda	= 9° D[1]	hat	20	Auszählungen
E (Elekta)	= 7° D	„	28	„	*T* (Tertia)	= 10° D	„	16	„
P (Prima)	= 8° D	„	24	„	*Q* (Quarta)	= 11° D	„	12	„

Zu diesen 6 Klassen kommen noch 7. Quinta, 8. Sexta, 9. Stücke (von den Körperteilen *l* und *o*) und 10. Locken (von *m* und *n* [S. 540]).

Die Kräuselung ist wertvoll, weil sie wollene (Streichgarn-)Stoffe porös und lufthaltig und infolgedessen zu Wärmeisolatoren macht. Im Gegensatz zu den vom Merino abstammenden Höhenschafen haben die Niederungsschafe wie das englische Cheviot-, das französische Rambouillet-, das deutsche Marsch-, das ungarische Zackelschaf und die Heidschnucke der Lüneburger Heide schlichtes, fast ungekräuseltes Haar und werden zu den glatten Kammgarnstoffen versponnen.

Die Feinheit der Wolle wird durch den Durchmesser des Haares ausgedrückt, von den Einkäufern aber meist nur durch Auge und Gefühl beurteilt. Sie steht, wie erwähnt, mit der Kräuselung in Zusammenhang. Nach MARSCHIK (Leipz. Monatschr. f. Textilind. **1912**, 56) soll die Feinheitsnummer unmittelbar ihre Faserdicke in Mikron angeben. Die genaue Feinheitsbestimmung geschieht mit dem von DOLLOND 1811 erfundenen Eriometer.

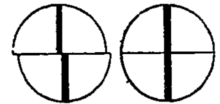
[1] D = DOLLOND.

Dieses besteht aus einem 50fach vergrößernden Mikroskop. Vor dem Objektiv ist eine in zwei aneinander verschiebbare Hälften geschnittene Zerstreuungslinse angebracht. Die durch ein feines Zahngetriebe bewirkte Verschiebung kann mittels Nonius bis auf $^1/_{200}$ engl. Zoll = 127 μ abgelesen werden. Ein Noniusteil entspricht dann der wirklichen Größe der Verschiebung $^1/_{200}$: 50 = $^1/_{10000}$ engl. Zoll = 2,54 μ und wird 1 Grad DOLLOND = 1° D genannt. Das zu messende Wollhaar wird senkrecht zur Schnittlinie eingespannt und die Dicke nach Verschiebung des Bildes um seine eigene Breite (Abb. 165) abgelesen. So findet man z. B. für eine Streichwolle Superelekta 6° D = 15,2 μ u. s. w. (S. 546). Messungen von Kammwollen ergaben:

Nach PINAGEL			Nach MARSCHIK			
Elekta	AAA	15–25 μ	AAA	18 μ	C_2	30,5 μ
Prima	AA	20–30 μ	AA	20,5 μ	C_3	33 μ
Sekunda	A	20–40 μ	A	23 μ	D_1	35,5 μ
Tertia	B	30–50 μ	B	25,5 μ	D_2	38 μ
			C_1	28 μ	D_3	40 μ

Die Festigkeit eines Wollhaares hängt von seiner Dicke ab und kann von 3–63 *g* Reißbelastung schwanken; sie nimmt mit wachsender (Luft-)Feuchtigkeit ab. Die Dehnbarkeit beträgt 30–60%; sie nimmt mit wachsender (Luft-)Feuchtigkeit zu. Als Norm für Festigkeitsversuche gelten 65% Luftfeuchtigkeit bei 18–20°. Die Treue, d. i. die Gleichmäßigkeit in der Form des Haares, ist eine unentbehrliche Eigenschaft guter Wollen. Alle Teile sollen gleichen Durchmesser und gleiche Anzahl Kräuselungen auf gleiche Längen haben. Der an sich geringe Glanz der Wolle tritt bei den feineren Sorten noch mehr zurück gegenüber den gröberen; offenbar wird er durch die Häufung der Schuppen beeinträchtigt.

Die Formbarkeit der Wolle, besonders in feuchtem Zustande, bei etwa 100° hat sie mit anderen Hornsubstanzen gemein. Darauf beruht die heiße Ausrüstung wollener Stückwaren, das Formen der Filzhüte und das Bügeln der Kleider. Das *spez. Gew.* der vollkommen gereinigten Faser ist nur 1,3.


Abb. 165. Einrichtung des DOLLONDschen Eriometers.

Chemische Eigenschaften. Die rohe Schurwolle besteht aus der eigentlichen Wollsubstanz, verunreinigt durch den Wollschweiß und Fremdkörper, und wird daher auch Schweiß- oder Schmutzwolle genannt. Den Gehalt an reiner Wolle, das sog. Rendement, auf Grund einer bloßen Prüfung mit Auge und Hand zu schätzen, setzt große Übung voraus.

Die gereinigte, eigentliche Wollsubstanz hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie Horn und Federn und heißt Keratin. Die Analyse ergibt einen durchschnittlichen Gehalt von 50% *C*, 18% *N*, 7% *H*, 2–4% *S*, 22–25% *O*. Das Keratin besitzt amphoteren Charakter nach Art der Aminosäuren, jedoch vorwiegend basischen. Ähnlich wie Cellulose unterliegt es der Hydrolyse; es wird dabei zu Aminosäuren abgebaut. Diese Hydrolyse geht durch Fermente, Alkalien und Säuren vor sich. Nach W. SUIDA (*Ztschr. angew. Chem.* **1909**, 2131) tritt in dem amphoteren Charakter der Wolle zu Beginn der Hydrolyse eine Verschiebung nach der sauren Seite ein, die später durch Neubildung basischer Gruppen wieder eingeholt wird. ABDERHALDEN und VOITINOVICI (*Chem. Ztrlbl.* **1907**, II, 707) gelang es, durch Hydrolyse 50% Spaltungsprodukte von Wolle zu fassen, darunter 4,4% Alanin, 11,5% Leucin, 12,4% Glutaminsäure und 7,3% Cystin, das schwefelhaltige Hydrolysierungsprodukt der Wolle (Bd. **IV**, 340).

Der Schwefelgehalt ist für Wolle und alle tierischen Haare ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung von Seide und Pflanzenfasern. Er verrät sich sofort beim Erwärmen mit alkalischer Bleilösung durch die Braun- bis Schwarzfärbung. Der Schwefel scheint verschieden fest gebunden zu sein (RAIKOW, *Chem.-Ztg.* **1905**, 900; **1907**, 539; GRANDMOUGIN, ebenda **1907**, 139; BAUDISCH, ebenda **1908**, 620; R. HALLER, *Melliands Textilber.* **1929**, 544); ein Teil läßt sich besonders leicht, namentlich durch Alkalien, entfernen und tritt gern in Reaktion; er kann zu Fehlern in Wollwaren Veranlassung geben, indem diese bei Berührung mit verbleiten oder verzinnten Tischen und Gerätschaften dunkle Flecke bekommen (GÖHRING, *Färb. Ztg.* **1903**, 53).

Wolle ist die hygroskopischeste Gespinstfaser. Sie kann bis 40% Wasser aufnehmen, ohne sich feucht anzufühlen. Natürlich muß der Feuchtigkeitsgehalt auch beim Einkauf berücksichtigt werden. Das Trockengewicht der Wolle wird in den Konditionieranstalten folgendermaßen bestimmt:

Aus verschiedenen Ballen zu je 150 *kg* werden Proben zu je 500 *g* gezogen. Diese werden genau gewogen und in einem mit Gas oder Elektrizität auf 105–110° erhitzten Ofen getrocknet (Abb. 166). Die Wollprobe befindet sich in dem Korbe *i*, der am Drahte *k* der Waage *l* hängt. Der Raum zwischen Außenzylinder *a* und Innenzylinder *b* wird durch Gasbrenner *c* erhitzt. Dadurch erwärmt sich die durch den Rohrstutzen *n* zwischen die beiden Böden *d* und *e* und durch das mittels Klappe *g* und Handgriff *h* verschließbare Gitter *f* ein- und bei *o* ausströmende Luft bis zu der am Thermometer *m* abzulesenden Temperatur. Bei *p* entweichen die Verbrennungsgase. Auf der Deckplatte *s* ist der Ständer *r* angebracht mit den Schrauben *t* zum Einstellen der Waage *l* im Glashause *q*. Die Anzahl Gewichte, die nach vollzogener Trocknung von der am Draht *u* hängenden Waagschale *v* weggenommen werden muß, um wieder Gleichgewicht herzustellen, ist gleich dem Gewicht der in der Wolle vorhanden gewesenen Feuchtigkeit, und die zurückbleibenden Gewichte entsprechen dem Trockengewicht. Dieses wird in Hundertsteln des Rohgewichts berechnet und die sog. „Reprise" hinzugerechnet, nämlich für Streichwolle 17%, Kammwolle 18¼%, Halbwollgarn 10%, Wollseidengarn 16%. Es haben z. B. 15 Proben Streichwolle zu 500 *g* = 7500 *g* das Trockengewicht 6300 *g* = 84% des Rohgewichts ergeben. Diesen 84% dürfen 17% als zulässige Feuchtigkeit zugeschlagen werden. 84 × 17/100 = 14,28, zu 84 hinzugefügt, gibt 98,28%. Es sind also nur 98,28% des Rohgewichts als „Handelsgewicht" der Wolle zu bezahlen.

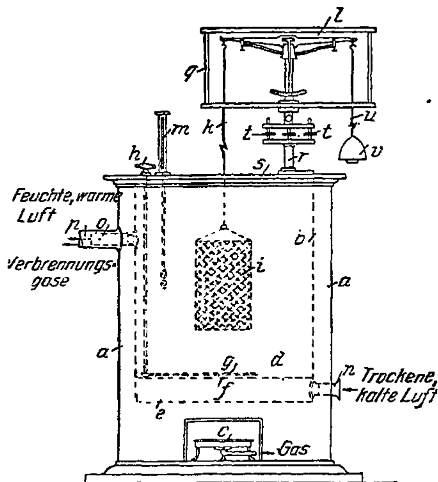


Abb. 166. Woll-Konditionierapparat.

Wolle ist von allen Gespinstfasern am empfindlichsten gegen höhere Temperaturen. Schon bei 130° vergilbt sie unter Abgabe von Ammoniak; bei 140 bis 150° entweichen auch schwefelhaltige Gase. Bei der trockenen Destillation bilden sich unter Verkokung viel Ammoncarbonat und Pyridinbasen. Wolle verbrennt sehr eigentümlich, indem sie den Geruch nach verbrannten Haaren verbreitet; zugleich scheint sie zu schmelzen und bildet am Ende des Fadens ein aufgeblähtes Kohlenkügelchen. Die Asche beträgt unter 1%.

Auch gegen Licht, besonders kurzwelliges, ist Wolle empfindlich; die dadurch hervorgerufene Zersetzung macht sie hart und brüchig und ändert ihr Anfärbevermögen (KERTESZ, *Ztschr. angew. Chem.* **1919**, 168; *Färb. Ztg.* **1920**, 1; s. auch v. KAPFF, ebenda **1919**, 273; HEERMANN, *Chem.-Ztg.* **1924**, 337; H. SOMMER, Leipz. Monatschr. f. Textilind. **1927**, 35; Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten **1929**, 30).

W. VON BERGEN (*Melliands Textilber.* **1923**, 23; **1925**, 745; **1926**, 451) hat gezeigt, daß bereits auf dem Körper des lebenden Schafes die Wolle an den Spitzen durch das Licht verändert wird. Sie wird dann leicht löslich in $^n/_{10}$ — $^n/_{100}$-*NaOH*. Ein in Natronlauge eingelegtes Haar ringelt sich, weil die belichtete Seite schneller quillt. Belichtete Wolle ist bereits in heißem Wasser löslich. Die Löslichkeitszahl gibt an, wieviel Hundertstel Wolle bei 2h-Behandlung in 50 Tl. destilliertem Wasser in Lösung gehen. Belichtete Wolle büßt ihren Fettgehalt fast ein. So fand VON BERGEN an einem Vließ:

Vließteil	Löslichkeitszahl Stapel	Löslichkeitszahl Spitzen	Fettgehalt Stapel	Fettgehalt Spitzen
Bauch	0,12	0,25	6,12%	0,37%
Seite	0,25	0,75	3,83%	0,90%
Rücken	0,12	4,50	1,62%	0,90%

Das Licht oxydiert den Schwefel der Wolle zu Schwefelsäure. Belichtete Wolle färbt sich mit Farbstoffen mit Aminogruppen dunkler, mit Farbstoffen mit Sulfogruppen heller an, mit unsymmetrischen Indigoiden dunkler, mit symmetrischen heller.

M. L. B. haben gefunden, daß Wollerzeugnisse durch eine Art Gerbung mit Chrom- und Alumiumsalzen widerstandsfähiger gegen Luft und Licht werden (*M. L. B., D. R. P.* 299 772 s. auch *Cassella* 303 223 und 303 231). Wolle wird von den Raupen der Motten gefressen; um die Wolle für die Raupen ungenießbar zu machen, ist eine Behandlung mit Eulan (Bd. **IV**, 703) vorgeschlagen worden.

Verhalten gegen Chemikalien. Auch gegen Chemikalien ist die Wolle äußerst empfindlich. Schon durch längeres Kochen mit Wasser wird sie „verbrannt". Es gehen Hydrolysierungsprodukte, die sog. Wollgelatine, in Lösung (GELMO und SUIDA, *Färb. Ztg.* **1905**, 295; E. RISTENPART, Leipz. Monatschr. Textilind. **1926**, 322). Die Schädigung der Wolle verrät sich nach BECKE (*Färb. Ztg.* **1912**, 45; **1919**, 101) durch die Biuretreaktion und durch die Braunfärbung, die bei ½- bis ¾stündigem Erwärmen mit der 40fachen Lösung von je 10% Zinnsalz und Essigsäure auf 90–95° eintritt. Nach K. VON ALLWÖRDEN (*Ztschr. angew. Chem.* **1916**, 77; *Färb. Ztg.* **1919**, 155; Textile Forschung **1919**, 94) gibt gute Wolle die „Elasticum"-Reaktion, geschädigte dagegen nicht mehr; beim Behandeln mit starkem Chlorwasser treten „Perlen", viscose Bläschen, an die Oberfläche der Faser. O. SAUER (*Ztschr. angew. Chem.* **1916**, 424) verwandelt den „löslichen" Stickstoff der geschädigten Wolle durch 3tägige Behandlung von 0,5 *g* Wolle mit 40 cm^3 Wasser, 50 cm^3 1%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 cm^3 $^n/_2$-Kalilauge in Ammoniak, das nach dem Abfiltern und Eindampfen mit

Schwefelsäure durch Destillation bestimmt wird. PAULY und BINZ (Ztschr. f. Farben- und Textilind. **1904**, 373) kuppeln die Wolle mit Diazobenzolsulfosäure; darin vorhandene Tyrosinreste haben Phenolcharakter (C. RIMINGTON, Wollen- und Leinenindustrie **1930**, Nr. 20, XXIII). W. SIEBER (*Melliands Textilber.* **1928**, 326) färbt einige Minuten kochend mit 1‰igem Baumwollrot 10 B, das von der Elasticumschicht nicht durchgelassen, von der geschädigten Wolle dagegen aufgenommen wird. Die Farbstoffaufnahme hängt aber nach A. LOTTERMOSER (*Melliands Textilber.* **1930**, 627) auch von dem Säure- oder Alkaligehalt der Wolle ab. A. KERTESZ (*Ztschr. angew. Chem.* **1919**, 170) färbt die Wolle mit Methylenblau an, das an den geschädigten Stellen stärker aufgenommen werden soll. E. RISTENPART und H. SCHWERDTNER (Leipz. Monatschr. Textilind. **1931**, 28) haben die Methode von KERTESZ schärfer gefaßt, andererseits aber nachgewiesen, daß alle derartigen Farbreaktionen an Zuverlässigkeit zurückstehen gegenüber den oben angegebenen mikroskopischen und chemischen Untersuchungsmethoden.

Durch Dämpfen bei 100° wird die Wolle stark angegriffen (SCHEURER, *Färb. Ztg.* **1893**, 290). Nach 3^h hat sie 18%, nach 6^h 23% an Festigkeit eingebüßt. Die stärker gedämpften Stellen in Tuchen färben sich tiefer an.

Feuchte, warme Wolle schimmelt; sie „stockt", besonders in schlecht gelüfteten Räumen und nach vorhergehender alkalischer Behandlung (KALMAN, *Färb. Ztg.* **1902**, 245; ERBAN, Deutsche Färb. Ztg. **1914**, 1; G. ULLMANN, *Chem. Ztg. Repert.* **1916**, 178). Die Stockbakterien zerstören sowohl das Wollhaar, dessen Spindelzellen bloßgelegt werden, als auch gewisse Farbstoffe wie Indigo; andere Farbstoffe wie Methylenblau scheinen die Bakterien zu töten. Nach H. R. HIRST (Journ. Soc. Dyers a. Colorists **1925**, 218; Chem.-techn. Übersicht **1925**, 238) wird die Aufnahmefähigkeit der Wolle für saure Farbstoffe erhöht, für basische vermindert, wenn sie in einer Kultur von Bacillus subtilis vollständig eingetaucht wird; bleibt sie aber nur feucht, so färbt sie sich mit sauren Farbstoffen und Indigo weniger, mit basischen tiefer an.

Verdünnte Säuren greifen Wolle nicht an, sondern bilden sogar einen gewissen Schutz beim Kochen und Dämpfen, über 7%ige zersetzen sie beim Kochen (E. RISTENPART, Leipz. Monatschr. Textilind. **1926**, 283), *konz.* lösen sie in der Kälte langsam, in der Hitze schnell auf. KERTESZ (*Färb. Ztg.* **1919**, 140) schreibt der vom Färben zurückbleibenden Schwefelsäure eine nachteilige Wirkung auf die Wolle beim Tragen zu und empfiehlt ihren Ersatz durch organische Säuren, ebenso BECKE (Leipz. Monatschr. Textilind. **1921**, 29 und *D. R. P.* 317 725). Durch eine kurze Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure wird das Färbevermögen der Wolle gegenüber basischen Farbstoffen gesteigert, gegenüber sauren vermindert (*BASF*, *F. P.* 318 741 und BECKE und BEIL, *D. R. P.* 168 026, 168 113). Verdünnte Schwefel- und Salzsäure hat gerade die entgegengesetzte Wirkung. GELMO und SUIDA (*Färb. Ztg.* **1905**, 295) erklären dies durch Abbindung der basischen Bestandteile der Wolle zu einer Art „Wollsulfat", das nicht mehr mit der Säure der basischen Farbstoffe, sondern nur noch mit der Farbsäure der sauren Farbstoffe sich umzusetzen vermag (s. auch GEORGIEVICS, *Monatsh. Chem.* **1913**, 733 und *Kolloid Ztschr.* **1912**, 31; **1914**, 69). KNECHT hat gezeigt, daß eine mit verdünnter Schwefelsäure gekochte Wolle je nach Konzentration verschiedene Mengen Säure aufnimmt, die sie fest und unauswaschbar mit der Wolle verbunden zurückhält. E. RISTENPART (Leipz. Monatschr. Textilind. **1926**, 321) hat nachgewiesen, daß bis zu etwa 5% Schwefelsäure chemisch von der Wolle gebunden werden und beim Färben schützend wirken; weitere Schwefelsäure wird nur unter gleichzeitiger Hydratation und Zersetzung der Wolle aufgenommen. K. MEYER (Ztschr. f. ges. Textilind. **1926**, 289) hat unabhängig davon gefunden, daß 100 *g* Wolle höchstens mit 0,0833 Grammäquivalent Säure, also z. B. mit 4,12 *g* Schwefelsäure, reagieren. Wolle, die mit 10% Gerbsäure 1^h gekocht und mit 3% Zinnsalz $^1/_2{}^h$ bei 80° nachbehandelt wird, verhält sich wie die mit *konz.* Schwefelsäure behandelte (BECKE und BEIL, *D. R. P.* 137 947 und 237 338); ebenso Wolle, die nach dem *D. R. P.* 395 773 von *Cassella* mit 30% durch Säureanhydride oder -chloride esterifizierten Tannins und nach dem Spülen mit 5% Zinnchlorür und 10% Essigsäure (30%ig) bei 90° (Wollreserve C) oder auch mit Katanol W und WL behandelt wurde. Durch Einweben so reservierter Garne in Gewebe aus gewöhnlicher Wolle lassen sich Weiß- und Bunteffekte beim nachherigen Ausfärben erzielen. Schweflige Säure bleicht die Wolle. *Konz.* Salpetersäure färbt gelb unter Bildung von Xanthoproteinsäure. Salpetrige Säure färbt ebenfalls gelb, u. zw. nach RICHARD (*Chem.-Ztg.* **1888**, 1378) unter Diazotierung, nach M. PRUD'HOMME (*Färb. Ztg.* **1898**, 346) unter Bildung von Nitrosamin. Die Einwirkung von Diazolösungen auf Wolle haben BRANDT (*Färb. Ztg.* **1901**, 238) sowie KAYSER (*Ztschr. Farbenind.* **1903**, 80) und J. MÜLLER (ebenda **1906**, 272) untersucht.

Ätzalkalien entziehen der Wolle zunächst den Schwefel, wodurch sie nach BETHMANN (*D. R. P.* 170 228 und 171 351) ihre reduzierende Eigenschaft verliert; im weiteren Verlauf, namentlich bei höherer Temperatur, wird die Wolle unter Ammoniakentwicklung zersetzt und schließlich aufgelöst. Nach TROTMAN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1926**, 20) wird das Protein der Faserschicht leichter durch Alkali angegriffen als dasjenige der Schuppenhaut, also umgekehrt wie bei der Einwirkung von Chlor. Die schädliche Wirkung wird durch Verminderung der *OH'*-Ionenkonzentration geschwächt, z. B. durch Zusatz von Glycerin oder Glucose zur Lauge (*BASF*, *D. R. P.* 110 633, 117 249, 129 451 und *Bayer*, *D. R. P.* 113 205; *Ztschr. Farbenind.* **1902**, 372) oder durch Anwendung *konz.* Lauge. Im letzteren Falle tritt nach BUNTROCK (*Färb. Ztg.* **1898**, 69) sogar eine Festigkeitszunahme bei kalter Lauge von 38–50° *Bé* mit einem Maximum bei 42° *Bé* und nach KERTESZ (ebenda **1898**, 35) eine Steigerung des Anfärbevermögens ein (s. auch WASHBURN, ebenda **1902**, 17 und HESSE, ebenda **1903**, 305). Auch durch Formaldehydbehandlung wird die Wolle unempfindlicher gegen Ätzalkalien (*D. R. P.* 144 485, 146 845 von KANN; *Färb. Ztg.* **1903**, 440; **1904**, 98). Formaldehyd wird nach H. S. BELL (Journ. Soc. Dyers a. Colorists **1927**, 76) bis zu 3% von der Wolle aufgenommen.

Kohlensaure Alkalien wirken milder; am mildesten Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Das sollte beim Waschen der Wolle mehr berücksichtigt werden (MATTHEWS, Leipz. Monatschr. Textilind. **1905**, 294).

Kupferoxydammoniak bringt Wolle in der Kälte nur zur Quellung, in der Wärme allmählich zur Lösung.

Reduktionsmittel verändern die Wolle gar nicht; starke Oxydationsmittel, z. B. starkes Wasserstoffsuperoxyd (BRAUN und BAUDISCH, *Ztschr. physikal. Chem.* **1907**, 165), oxydieren den Schwefel der Wolle zu Schwefelsäure. Ozon zerstört die Schuppen (S. R. TROTMAN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1923**, 13). Chlor wirkt sehr heftig ein, aber nur auf die feuchte Wolle (GRANDMOUGIN, *Ztschr. Farbenind.* **1906**, 396; VIGNON und MOLLARD, *Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 313; Leipz. Monatsschr. f. Textilind. **1907**, 90; S. R. TROTMAN und C. R. WYCHE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1924**, 293). In erster Linie werden die Schuppen angegriffen und aufgelöst; darnach wird das Keratin selbst abgebaut. Im allgemeinen ergibt sich erhöhter Glanz („Seidenwolle"), Verlust der Filzfähigkeit und der reduzierenden Eigenschaft, leichte Netzbarkeit, Einbuße an Gewicht, Festigkeit und Dehnbarkeit (KERTESZ, *Färb. Ztg.* **1909**, 138; A. FOULON, Wollen- und Leinen-Ind. **1930**, 487) und Zunahme des Anfärbevermögens; letzteres kann aber auch umgekehrt verringert werden durch Anwendung alkalischen Hypochlorits (*BASF, F. P.* 318 741). Diese Veränderungen der Wolle infolge des Chlorens sucht man technisch zu verwerten. Zum Beispiel erhält man Kreppeffekte durch Verweben gechlorter und gewöhnlicher Wolle und nachheriges Walken oder Zweifarbeneffekte durch nachträgliches Färben derartiger Gewebe. Unentbehrlich ist ein schwaches Chloren wollener Gewebe, die bedruckt werden sollen. Ferner chlort man Wolle für Unterkleider, die sich, ohne zu schrumpfen oder zu filzen, waschen lassen sollen. Nach dem Ratgeber von *M. L. B.* **1921**, 8, wird Wollgarnen und durchbrochenen Geweben nach folgendem Verfahren Seidengriff erteilt: Das gereinigte Material wird 20' in einem Bade von 10 *g* Salzsäure 21° *Bé* auf 1 *l* umgezogen, abgewunden oder ablaufen gelassen und $^1/_2$^{h} auf Chlorkalk $^1/_2$° *Bé* gestellt. Darauf wird gespült und entweder auf das erste Säurebad oder auf ein frisches mit 10 – 15 *g* Schwefelsäure 66° *Bé* auf 1 *l* beschicktes Bad gegangen. Nach 20' wird gut gespült und mit 5 *g* Seife auf 1 *l* bei 30° geseift. Schließlich wird, ohne zu spülen, mit 7,5 *g* Salzsäure 21° *Bé* auf 1 *l* abgesäuert, gespült und getrocknet.

Farbstoffen gegenüber besitzt Wolle eine große Verwandtschaft, die durch die angegebenen Verfahren mit Natronlauge und Chlor noch gesteigert werden kann.

Ein drittes derartiges Verfahren beschreiben *M. L. B.* im *D. R. P.* 231 885. Darnach wird mit 5% Rhodankaliumlösung 1^h gekochte Wolle viel aufnahmefähiger für Säure- und Beizen-, weniger für Küpen- und basische Farbstoffe. Umgekehrt kann man Wolle unempfänglich für Farbstoffe machen, z. B. durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid (F. MÜNZ und R. HAYNN, *Chem.-Ztg.* **1922**, 945) oder durch Behandlung mit Formaldehydkondensationsprodukten nach *D. R. P.* 337 887 (*Bayer*) oder mit organischen Sulfosäuren nach *D. R. P.* 340 454 (*Bayer*), beide Male mit Zinnchlorür nachbehandelt oder mit Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Amino- oder Oxyverbindungen. Man kann Wolle oder Seide reservieren durch Zusatz von Harzsulfosäuren nach *D. R. P.* 469 232 (*I. G.*) oder von mit o-Chlorbenzylchlorid behandelten Sulfosäuren eines Gemisches von Harz und Phenol nach *D. R. P.* 503 988 (*I. G.*).

Verwendung der Wolle. Die Wolle wird je nach ihrer Herkunft entweder zu Streich- oder zu Kammgarn in besonderen Spinnereien versponnen. Kammgarn wird als solches zu Zwecken der Strickerei und Stickerei verwendet (Zephirgarn, mehrfach gezwirnt, aber schwach gedreht und weich, Kastorgarn, etwas gröber, Smyrnagarn, sehr dick, für die Knüpfteppiche). Halbkammgarn, aus kürzeren und nichtgekämmten Wollen, rauher als Kammgarn, aber glatter als Streichgarn, dient ebenfalls für Strick- und Strumpfwaren.

Die von den Anhängern des Systems GUSTAV JÄGER verfochtene Bevorzugung der Wolle für Strümpfe, Unterjacken und Normalhemden gründet sich auf das Vermögen der Faser, einerseits den Schweiß aufzusaugen, andererseits aber infolge der voluminösen Beschaffenheit und großen Oberfläche der daraus hergestellten Wirk- und Strickwaren die Feuchtigkeit schnell nach außen hin abzugeben. Trotz lebhaften Schwitzens bleibt wollene Unterkleidung verhältnismäßig lange trocken im Gegensatze zu baumwollener oder gar leinener.

Die Streichgarne werden zu Streichgarnstoffen verwebt. Wird das Gewebe durch starkes Walken fest geschlossen, so erhält man die Tuche für Uniformen der Armee, Marine, Eisenbahn, Post, Zoll, Steuer u. s. w., für Möbelstoffe und Billards. Weniger eingewalkte Streichgarnstoffe sind die Buckskinstoffe, die Moltons, die Flanelle und die aus feinem Garn locker gewebten Kaschmirstoffe.

Die Kammgarne können nicht gewalkt werden; sie erhalten je nach Bindungsart verschiedene Musterung; Tuchbindung gibt Kamelot und Musselin, Köperbindung Merino und Atlasbindung Zanella. Serge hat eine atlasartige Köperbindung. Diese Stoffe werden für Bekleidungszwecke, aber auch für Möbelstoffe, Vorhänge und Decken verwendet.

Eine eigenartige Verwendung ist die Herstellung von Filz aus dem auf den Krempeln erzeugten Vließ auf den Filz- und Walkmaschinen, auf ersteren mittels Dampfes, auf letzteren mittels Seife oder Säure. Der Filz ist ein tuchartiges Gebilde und wird wie Tuch gerauht, geschoren und gepreßt. Aus derartigem Filz werden

auch die Hüte und die Fez gemacht, indem zum sog. „Stumpen“ gewalkt und auf geeigneten Formen Kopf und Rand des Hutes gebildet wird.

Die beim Scheren der Tuche abfallenden Scherhaare dienen zur Herstellung von „Velour“-Tapeten, indem sie auf die mit Leim bestrichene Tapete aufgestreut werden. Neuerdings wird auch gefärbte Wolle eigens für diesen Zweck gepulvert. Scherhaare werden auch in den sog. Schwemmfiltern verwendet.

Statistik und Handel. In der geschichtlichen Einleitung wurde bereits der Anteil Deutschlands, Australiens, Argentiniens und Südafrikas an der Wollerzeugung genannt. Hier möge noch der Schafbestand in 1000 Stück anderer Länder nach dem großen Textilhandbuch von B. MARCUS für 1926 Platz finden: Algier 10 000, Marokko 7000, Belgien 185, Britisch-Indien 22 000, Bulgarien 9000, Chile 4800, Brasilien 7900, Peru 12 600, Frankreich 9900, Griechenland 12 000, Großbritannien 25 400, Italien 12 700, Canada 2700, Österreich 600, Ungarn 2500, Rumänien 14 100, Rußland 36 000, Jugoslawien 7500, Tschechoslowakei 900, Polen 2100, Russisch-Asien 9500, China 45 000–70 000, Japan 12 000, Spanien 21 500, Türkei 27 000, Vereinigte Staaten 41 000. Die Wollerzeugung betrug in Neuseeland 1929/30 102 000 *t*, 1930/31 nur 100 000 *t*, in Australien 1929/30 413 000 *t*, 1930/31 nur 397 000 *t* (Chemnitzer Tageblatt 1930, Nr. 321, S. 16). Die gesamte Wollerzeugung 1924 1 234 000 *t*. Die Wollpreise sind gegen die Vorkriegszeit um 20–70% gestiegen, je nach Qualität.

Englands und Deutschlands Einfuhr (Ausfuhr) im Jahre 1925 (in *t*): Merinowolle, England, 94 800 (57 600); Deutschland 81 723 (356); Kreuzzuchtwolle und andere, England 234 500 (96 200); Deutschland 43 125 (1038).

Wäscherei und Bleicherei der Wolle. Das Waschen und Bleichen der Wolle unterscheidet sich von dem der Baumwolle dadurch, daß die Faser gegen die üblichen Wasch- und Bleichmittel empfindlich ist. Auf die Erzielung eines reinen Weiß muß von vornherein verzichtet werden.

Reines Wasser spielt in der Wollwäscherei eine ausschlaggebende Rolle. Als Waschmittel dienen milde Alkalien, wie Soda und Ammoniak, ferner Seife. Ihre Anwendungsweise richtet sich nach der Menge und Art der Verunreinigungen und setzt große praktische Erfahrung voraus. Als Regel darf gelten, daß Temperaturen von 40–45° nicht überschritten werden dürfen, soll die Wolle nicht eine bleibende gelbe Farbe annehmen. Auch soll sie in diesen alkalischen Bädern so wenig wie möglich bewegt werden, um ein Verfilzen zu vermeiden. Die Seifen, meist Kaliseifen, dürfen kein freies Ätzkali enthalten. Als Ersatz für Seife empfiehlt H. TH. BÖHME Gardinol, die *I. G.* Igepon A (Bd. **IX**, 805), etwa 1 *g* in 1 *l*, die die Wolle offener lassen und gegen den Kalk des harten Wassers unempfindlich sind. Als Bleichmittel werden von alters her reduzierende Stoffe, besonders schweflige Säure in Gasform und in Lösung, angewendet. Neuerdings wird auch Hydrosulfit vorgeschlagen, das aber noch zu teuer sein dürfte. Dagegen verschaffen sich die oxydierenden Bleichmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Perborat und Permanganat, immer mehr Eingang, weil das mit ihnen erzielte Weiß beständiger ist als das mit schwefliger Säure erhaltene. Den zum Schluß noch verbleibenden gelblichen Ton deckt man durch die entsprechenden Gegenfarben, z. B. mit Säureviolett und Alizarinsaphirol.

Die Einrichtung einer Wollwäscherei und -bleicherei hängt in erster Linie davon ab, ob die Wolle als lose Faser, als Kammzug, als Garn oder als Gewebe behandelt werden soll.

1. Lose Wolle wird gewaschen, wie S. 541 unter Wollgewinnung beschrieben; gebleicht wird sie nur, wenn sie mit farbiger zu Melangen versponnen werden soll. Man verwendet dann schweflige Säure sowohl in Gasform wie in wässeriger Lösung. Zum „Schwefeln“ der Wolle wird sie in feuchtem Zustande auf Horden in der Schwefelkammer ausgebreitet, einem luftdicht abschließenden Holzkasten, in dem durch Verbrennen von Schwefel unter Luftzutritt eine möglichst vollkommene Sättigung mit dem Gase erzielt wird. Nach 8–24ʰ nimmt man die Wolle heraus und wäscht sie, am besten unter Zusatz von etwas Seife, um sie wieder geschmeidig zu machen, und spült gründlich. Vielfach seift man die Wolle vor dem Schwefeln; in diesem Fall bleibt sie geschmeidiger und braucht nachher nur noch gespült zu werden. Wendet man schweflige Säure in wässeriger Lösung an, so bleibt die Wolle weicher und wird auch besser durchgebleicht. Trotz gründlichen Spülens lassen sich die letzten Spuren schwefliger Säure nicht auswaschen. Um solche Wolle zu Buntmelangen verspinnen oder zu Buntgeweben verarbeiten zu können, muß man daher die schweflige Säure durch ein Bad von Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydieren. Kräftiger und nachhaltiger als die schweflige Säure bleicht die hydroschweflige Säure, z. B. „Blankit“ (*BASF*) (Bd. **II**, 486).

2. Kammzug. Das Waschen des Kammzugs erfolgt bereits in der Kammgarnspinnerei. Es bezweckt, die Fasern zu entkräuseln und von dem Spinnöl wieder zu befreien, und geschieht auf der Plättmaschine (Lisseuse).

Die Bänder laufen von Bobinen ab und durch Einziehwalzen in einen Waschbehälter mit Seifenlauge, werden abgepreßt und darauf mit reinem Wasser gewaschen; dann wird auf einer Reihe von geheizten Walzen getrocknet, gestreckt und wieder aufgewickelt.

Der so behandelte Kammzug ist für die meisten Zwecke rein genug, so daß man nur selten noch die letzten Seifenreste durch ein Bad heißen Wassers auf geeigneten Apparaten zu entfernen braucht.

3. Wollgarn. Aus den unter 2 angegebenen Gründen bedürfen Kammgarne keiner besonderen Reinigung mehr. Sie werden zwar ebenso wie Zephirgarne gern, in Bündeln verschnürt, in heißes Wasser eingelegt („eingebrüht") und darin erkalten gelassen. Dieses Verfahren stellt aber mehr eine Art Dekatur (Bd. I, 564) dar, indem so behandelte Garne beim späteren Färben die einmal angenommene Form bewahren und nicht mehr so leicht filzen. Auch verlieren stark gedrehte und gezwirnte Garne dadurch die Fähigkeit, zu „ringeln", wenn sie in Strangform übergeführt werden. Derartige Garne spannt man wohl auch auf den Streckapparat (Abb. 43, Bd. I) und taucht sie in heißes Wasser.

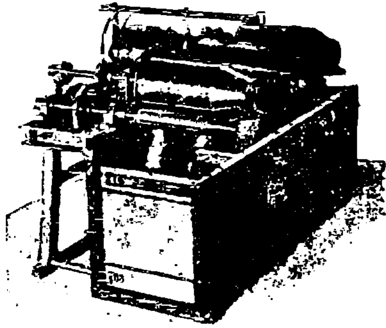


Abb. 167. Garnwaschmaschine von C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz.

Streichgarne und Cheviotgarne dagegen enthalten noch das ganze Schmälzöl, das ihnen in der Spinnerei zugesetzt wurde, und müssen daher sorgfältig gewaschen werden. Auch hier wie bei loser Wolle ist das Waschen Sache praktischer Erfahrung und nimmt je nach der Natur der angewendeten Spinnöle schärfere oder mildere Formen an. Durchschnittlich genügen 3–4% Soda und ebensoviel Seife bei 40–45°. Für feinere Garne ersetzt man die Soda durch das teurere Ammoniak. Man behandelt auf Stöcken in hölzernen Kufen oder auf Waschmaschinen, z. B. (Abb. 167) von C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz. Im letzteren Falle hängt man die Strähne auf die 6 geriffelten Unterwalzen aus Rotguß. Während diese das Garn in der Seifenlauge umhaspeln, wird es gleichzeitig von den mit Kupfer bezogenen, großen, eisernen Walzen abgequetscht.

Das Bleichen der wollenen Garne geschieht heute außer mit schwefliger Säure vielfach mit Wasserstoffsuperoxyd. Man verwendet 10 *l* der käuflichen 3%igen Lösung auf 100 *l* Bad bei 40–50° in ganz schwach ammoniakalischer Flotte. Man hat für peinlichste Sauberkeit der Gefäße und des Bleichguts zu sorgen. Die Gefäße können von Holz, besser aber aus Steinzeug sein. Metalle, mit der einzigen Ausnahme von Zinn (*D. R. P.* 206 566 von R. WOLFFENSTEIN), sind ausgeschlossen. Eisen-, Rost- und Kupferteilchen in der Ware bewirken durch katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eine vollkommene Zerstörung der betroffenen Stellen (P. LÜTTRINGHAUS, *Färb. Ztg.* **1901**, 328; **1902**, 165).

Eine ganz vorzügliche Bleichwirkung erzielt man nach Versuchen des Verfassers durch Hintereinanderschaltung der oxydierenden und reduzierenden Bleiche, indem man der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd eine solche mit Blankit folgen läßt. Auch mit dem in Bd. II, 483 erwähnten Kaliumpermanganat läßt sich Wollgarn gut bleichen. Man behandelt 1h mit einer Lösung von etwa

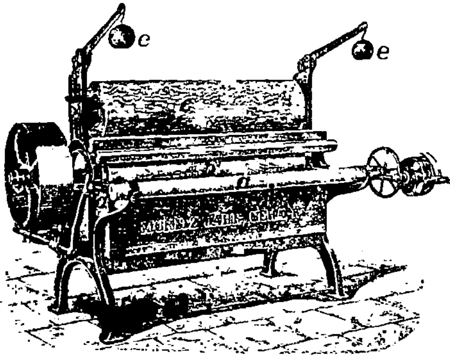


Abb. 168. Krabbmaschine (Brennbock) von M. JAHR, G. M. B. H., Gera.

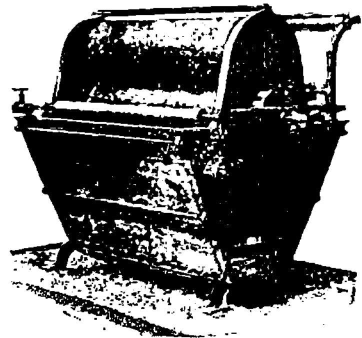


Abb. 169. Strangwaschmaschine, schwere Konstruktion, von C. G. HAUBOLD JR., G. M. B. H., Chemnitz.

1 *g* in 1 *l*, gibt ein Wasser und entfernt den gebildeten Braunstein durch ein Bad von 10 cm^3 Natriumbisulfit (38–40° *Bé*) und 4 *g* Schwefelsäure in 1 *l*. Da das Permanganat nicht wie bei Baumwolle auszieht, so kann das Bad ebenso wie das Bisulfitbad laufend gebraucht werden.

4. Wollgewebe. Kammgarnstoffe bedürfen aus denselben Gründen wie Kammgarne keiner eingehenden Reinigung mehr. Sie werden aber gewöhnlich „gekrabbt", eine Behandlung, die denselben Zweck verfolgt wie das „Brühen" der Kammgarne. Die Faser soll bei der späteren Behandlung nicht mehr filzen und infolge ihrer „Fixierung" in bestimmter Lage einen gewissen bleibenden Glanz erhalten. Zugleich wird dabei der Leim, der zum Schlichten der Kette diente, heruntergelöst. Abb. 168 zeigt eine einfache Krabbmaschine, einen „Brennbock" der Firma M. JAHR, Gera.

Der Wollstoff läuft von der Abwickelvorrichtung *a* auf die untere Walze *b*, deren Antrieb vermittels Fest- und Losriemenscheibe erfolgt. Sie dreht sich zur Hälfte in dem mit heißem Wasser gefüllten Bottich *d*. Die obere Walze *c* ist durch Hebel und Gewichte *e* belastet. Die beiden Walzen *b* und *c* können aus Holz oder Eisen sein. Nach einiger Zeit wird wieder auf *a* aufgewickelt.

Streichgarnstoffe müssen einer gründlichen Reinigung unterzogen werden. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als „Entgerbern" oder, weil er mit dem Rohgewebe, dem „Loden", vorgenommen wird, als „Lodenwäsche". Die Waschmittel sind im allgemeinen dieselben wie für lose Wolle und Garne; doch setzt man hier gern noch Fettlösungsmittel, wie z. B. Tetrapol, zu, wenn der Verdacht einer reichlichen Schmälzung mit minderwertigen und unverseifbaren Ölen vorliegt. Feinere, empfindlichere Stoffe wäscht man auf Breitwaschmaschinen, schwere, bei denen die Gefahr einer Knitterung nicht so sehr besteht, auf Strangwaschmaschinen. Diese Maschinen entsprechen in ihrer Bauart denjenigen zum Waschen von Baumwollgeweben. Nur läuft die Ware nicht am einen Ende der Maschine herein und am andern heraus, sondern endlos in sich zurück; auch wird sie nicht mit Wasser abgespritzt, sondern tränkt sich beim Durchlaufen des Holzkastens mit der darin befindlichen Seifenlauge. Abb. 169 zeigt eine derartige Strangwaschmaschine von C. G. HAUBOLD JR., die unter Umständen auch als Breitwaschmaschine dienen kann. Man entfernt dann das Strangführungsbrett und belastet die obere Quetschwalze mit Hebeldruck. Die entgerberten Stoffe werden nunmehr gewalkt (Bd. **I**, 568), wenn man nicht vorzieht, namentlich schwere Stoffe ohne vorheriges Waschen unmittelbar „im Fett" zu walken. Nach der Walke hat aber unbedingt ein gründliches Waschen, wie oben beschrieben, zu erfolgen.

Das Bleichen wollener Gewebe geschieht meistens in der Schwefelkammer. Man hängt sie im Zickzack zwischen Holzlatten auf; leichte Gewebe läßt man auch im ununterbrochenen Lauf in vielen Windungen durch die Kammer gehen. Wendet man statt gasförmiger wässerige schweflige Säure an, so tränkt man das Gewebe auf einer Rollenkufe damit und läßt es aufgewickelt einige Stunden liegen.

Literatur: G. FRÖHLICH, W. SPÖTTEL, E. TÄNZER, Wollkunde. Berlin 1929. – P. HEERMANN, Die Wasch- und Bleichmittel und ihre Wirkung auf Gewebe und Garne. Verlag des Deutschen Wäscherei-Verbandes 1925. – PIETSCH, Wolle und Wollhandel. Leipzig 1921. – E. RISTENPART, Chemische Technologie der Gespinstfasern. Berlin 1923–1928. *E. Ristenpart.*

Wollechtblau BL, GL (*I. G.*) sind lebhafte, lichtechte saure Azinfarbstoffe für Wolle, auch für Seide, Halbwolle und Wollseide sowie für Druck auf Wolle und Seide geeignet. Die Färbung auf gechromter Wolle ist walkecht (*Fierz*, 332).

Wollechtblau 3 GL, FL, 3 FL und L (*Ciba*) sind lichtechte, sehr gut schweiß- und schwefelechte, gut gleichfärbende Farbstoffe für die Wollstückfärberei; Baumwolleffekte bleiben weiß.

Wollechtbraun GL (*Ciba*) ist ein saurer, gut gleichfärbender Farbstoff für die Wollstückfärberei.

Wollechtgelb (*Ciba*) ist gleich Echtwollgelb, Bd. **IV**, 103, 3 G (*I. G.*).

Wollechtrot BL (*Geigy*) ist ein schwach saurer Azofarbstoff von hervorragender Lichtechtheit für Wolle und Seide.

Wollechtscharlach G (*Geigy*) ist ein gut gleichfärbender saurer Azofarbstoff von hervorragender Lichtechtheit für Wolle, Seide, Leder und Papier; auch Baumwolle wird etwas angefärbt. Die Marke R hat ähnliche Eigenschaften wie Wollechtrot BL.

Wollechtviolett B (*I. G.*), 1909, färbt einfach sauer, gut gleich und lichtecht und eignet sich auch für Wolldruck. *Ristenpart.*

Wollfärberei s. Färberei, Bd. **V**, 28.

Wollfett (Wollschweißfett, Wollwachs, Adeps lanae) ist die Bezeichnung für die aus der Schurwolle der Schafe gewonnene, schmierig-zähe, braungelbe bis schwarzbraune, unangenehm bockartig riechende Masse, welche den Schafwollhaaren anhaftet. Wollfett stellt ein kompliziertes Gemisch von freien Fettsäuren, wachsähnlichen Estern und Kohlenwasserstoffen dar. Die Fettsäuren bestehen vornehmlich aus Palmitin- und Cerotinsäure, doch wurden auch Capron-, Lanocerin-, Myristin-, Valerian- und Carnaubasäure nachgewiesen (DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ, *B.* **28**, 3133 [1928]; **29**, 618, 1474, 2690 [1896]); die Alkohole sind Cholesterin und Isocholesterin, während Glycerin noch niemals im Wollfett festgestellt wurde.

Auf Grund dieser den Wachsarten ähnlichen Zusammensetzung (Ester gesättigter Säuren mit hochschmelzenden aliphatischen oder cyclischen Alkoholen), der chemi-

schen Kennzahlen und sonstigen Eigenschaften wird das Wollfett den tierischen Wachsen zugerechnet (vgl. Wachs, Bd. **X**, 293). Wenn somit die Bezeichnung „Wollwachs" auch unbedingt richtiger wäre, so wird hiermit in der Praxis doch meist nur der neutrale Anteil des rohen Wollfettes gekennzeichnet. Die Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung: Neutralwollfett enthält rund 54–58% Ester, 2,2–2,6% freie Fettsäuren und 40–43% Unverseifbares, Rohwollfett dagegen 32–36% bzw. 22–44% bzw. 24–33%. Die wichtigsten Kennzahlen dieser beiden Wollfettarten sind:

	Spez. Gew.	*Schmelzp.*	S. Z.	V. Z.	J. Z.
Rohes Wollfett	0,944–0,970	38–42°	43–60	146–170	15–20
Neutrales Wollfett	0,932–0,965	40–48°	0,1–3	78–125	18–22

Bei längerem Lagern ist das Wollfett infolge Oxydation der freien Alkohole und Hydrolyse der sich leicht spaltenden Ester der niederen Fettsäuren einer weiteren Änderung der Zusammensetzung und Eigenschaften unterworfen.

Das in den Hautdrüsen der Schafe vorgebildete Wollfett durchtränkt die Wolle, wodurch diese eine im Vergleich zu den eigentlichen Haaren ganz besondere Schmiegsamkeit und Weichheit erlangt. Der Gehalt an Wollfett, welcher natürlich im engsten Zusammenhang mit der Ernährungsweise und den Lebensbedingungen des Wolleträgers steht und durchweg an den Haarwurzeln stärker ist als an den Spitzen, schwankt bei dem Wollvlies grobwolliger Schafe zwischen 6 und 12%, während feinwollige Schafwolle bis zu 25% Wollfett enthält, Pechschweißwolle sogar über 30%.

Gewinnung. Wollfett wird entweder durch Ausziehen der frischgeschorenen Schafwolle mit flüchtigen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Fuselöl, *D. R. P.* 76613, Holzgeist, *D. R. P.* 143467) oder durch Auswaschen der Wolle mit schwachen Alkalilösungen gewonnen. Wenn auch die durch Extraktion (trockenes Verfahren) erzielte Ausbeute größer ist, so hat diese doch den Nachteil, daß die Wolle infolge zu starker Entfettung zu spröde wird. Meist wird daher das Auswaschen des Wollfettes aus der Wolle durch verdünnte Seifen-Sodalösung (nasses Verfahren) bevorzugt, unter Verwendung der bei Wolle (Bd. **X**, 542) beschriebenen Leviathanwollwaschmaschinen.

Die hierbei anfallenden alkalischen Waschwasser enthalten neben dem der Wolle mechanisch anhaftenden Schmutz (Sand, Kot, Pflanzenteile) das durch die zugesetzte und gebildete Seifenlösung emulgierte Wollfett. Die weitere Verarbeitung beruht im wesentlichen auf den von O. Braun bzw. Fabrik chem. Produkte A. G., Berlin, in den *D. R. P.* 22516, 38444, 43615, 43616, 43617 bzw. J. Lifschütz, *D. R. P.* 163254 niedergelegten Verfahren. Durch Zentrifugieren wird aus der angewärmten Wollwaschlauge ein an Fettstoffen angereichter Rahm hergestellt, und in einem zweiten Arbeitsgang wird der Rahm auf Laval-Separatoren (Bd. **VIII**, 571) oder Sharples-Superzentrifugen (Bd. **X**, 584) in Fett und Wasser getrennt. Meist verfährt man aber derart, daß man die Waschlaugen direkt mit H_2SO_4 ansäuert und ein Gemisch von Wollfett und Fettsäuren ausfällt (P. Kolb, *Chem. Apparatur* **1923**, 30). Das so gewonnene Rohwollfett, eine schwarze Schmiere mit intensivem Bocksgeruch, wird in Benzin gelöst und bei gelinder Wärme mit alkoholischer Natronlauge gut durchgemischt. Hierbei werden Verunreinigungen, der größte Teil der färbenden Bestandteile, die Fettsäuren und die leicht verseifbaren Fette ausgefällt. Nach einiger Zeit ruhigen Stehens bilden sich 2 Schichten. Oben die Benzinlösung mit dem gereinigten Wollfett, unten die alkoholische Lauge mit allen Verunreinigungen. Man läßt die untere Schicht ab, wäscht die Benzinlösung mit Wasser aus, treibt den Alkohol ab und fällt aus dem Rückstande die freien Fettsäuren mittels H_2SO_4 aus.

Die anfallenden schwarz gefärbten Fettsäuren finden zur Herstellung billiger Wagenschmieren Verwendung. Das Benzin wird mit Dampf abgetrieben, wobei das

neutrale Wollfett (adeps lanae) zurückbleibt, das hauptsächlich Ester der Wollfettalkohole enthält. Behandelt man die Benzinlösung mit Entfärbungskohle oder aktiver Kohle (Bd. VI, 617), so findet eine weitere Aufhellung und Desodorierung des Wollfettes statt (Lanolin). Wasserfreies und von Fettsäuren befreites Wollfett läßt sich auch durch gelindes Erwärmen mit Benzoylsuperoxyd (Bd. II, 285) sehr gut bleichen.

Anstatt die Wollwaschlaugen mit H_2SO_4 auszufällen, kann man auch durch Zusatz von Kalkmilch oder $CaCl_2$ ein Gemisch von Wollfett und den Calciumsalzen der Fettsäuren ausfällen (Suinter) und dieses dann durch Erwärmen mit Salzsäure zersetzen (VOHL, Polytechn. Journal 185, 465; SCHWAMBORN bzw. STAHLSCHMIDT und LANDOLT, *Verh. Ver. Bef. Gew.* 1874, 319). Die Reinigung des rohen Wollfetts mittels Chlorkalks, $KMnO_4$ (*D. R. P.* 42172; *F. P.* 485 416/7), Bichromats und H_2SO_4, Polysulfide, *F. P.* 569 624, flüssigen SO_2, *F. P.* 685 016, dürfte ohne technische Bedeutung sein.

Durch fraktioniertes Abkühlen des geschmolzenen wasserfreien Wollfettes, Auspressen und Zentrifugieren wird neben rund 85% niedrig schmelzenden (33—38°) Anteilen ein wachsartiger Körper mit einem *Schmelzp.* von 48—54° gewonnen. Wird Wollfett mit überhitztem Wasserdampf bei 310—350° destilliert, so kann aus dem Destillat durch Abkühlen und Pressen oder Krystallisieren ein flüssiges Öl (Wollfettolein) und ein fester wachsartiger Körper (Wollfettstearin) mit einem *Schmelzp.* von 42—45° gewonnen werden. Das destillierte Wollfett besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren und enthält außerdem infolge Spaltung der Wollfettester noch Cholesterin und Kohlenwasserstoffe. Eine andere Zerlegung erfolgt durch Vakuumdestillation oder durch Verseifung unter Druck, Entfernung des Unverseifbaren und Abscheidung der Gesamtfettsäuren.

Ein besonderes Charakteristikum für Wollfett ist seine Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Wasser (rund das $2^1/_2$fache seines Gewichtes) aufzunehmen und unter Bildung einer salbenartigen Masse stabil zu binden. Wird das raffinierte Neutralwollfett längere Zeit mit Wasser durchgeknetet, so entsteht eine weiße bis hellgelbe Salbe, die von O. BRAUN bzw. O. LIEBREICH (1886) unter der Bezeichnung Lanolin als wichtige Salbengrundlage eingeführt wurde. Der handelsübliche Wassergehalt des Lanolins beträgt bis 20%. Da Lanolin, das nach *D. A. 6* aus 13 Tl. Wollfett, 4 Tl. Wasser und 3 Tl. flüssigem Paraffin besteht, nicht ranzig wird und auch keinen Nährboden für Bakterien bildet, sich mit fast allen Medikamenten gut mischen und mit Wasser weiter strecken läßt sowie von der Haut leicht absorbiert wird, dient es ganz besonders als Salbengrundlage für pharmazeutische und kosmetische Zwecke. Obschon das Wollfett als bewährtes Heilmittel bereits in den Arzneibüchern des Mittelalters gepriesen wurde, ermöglichte erst die Erfindung des Lanolins die erweiterte Anwendung auf medizinischem Gebiet.

Die industrielle Verwertung des Wollfettes sowie der daraus isolierten Fettsäuren auf anderen Gebieten ist überaus vielseitig (Zusatz für Lederfette, Kunstdegras [Bd. III, 552], konsistente Fette, Zieh- und Walzfette, Getriebefett, Kühlfett, Rostschutzfett, Seilfett, Graphitschmiere, Wagenfett, Treibriemenadhäsionsmittel, Textilschmälzen, Ölemulsionen, in der Seifen-, Gummi- und Farbenindustrie). Das bei der Wollfettdestillation in der Blase zurückbleibende Wollfettpech findet bei der Herstellung von Asphaltprodukten, Kabelwachs, Isoliermaterialien u. a. m. Verwendung.

Während früher die wolleverarbeitenden Textilbetriebe, welche neben den Wollkämmereien für die Wollfetterzeugung in Betracht kommen, die verbrauchten wollfetthaltigen Waschwässer zum Teil einfach ablaufen ließen, hat sich unter dem behördlichen Zwang der Reinigung und Entfettung der industriellen Abwässer die Wollfettproduktion allmählich derart gesteigert, daß die gewonnenen Mengen kaum noch abgesetzt werden können. Die deutsche Gesamtproduktion beläuft sich z. Z. auf rund 10 000 *t* im Jahr. Nach zollstatistischen Angaben wird hiervon etwa ein Drittel exportiert, u. zw. hauptsächlich nach den Vereinigten Staaten, Rußland und den meisten technisch weniger entwickelten Ländern in Übersee. Abgesehen von geringen Mengen einiger Wollfettdestillate wird Wollfett nach Deutschland nicht eingeführt.

Die Verwendungsmöglichkeiten für die verschiedenen Wollfettsorten sind mit Rücksicht auf dieses billige Ausgangs- und Verschnittmaterial mannigfaltiger, als allgemein angenommen wird. Einen sehr interessanten Einblick in eigenartige Methoden zur Gewinnung und Reinigung von rohem und neutralem Wollfett sowie zur Isolierung einzelner Bestandteile bietet die Patentliteratur, aus der die

folgenden *D. R. P.* hervorgehoben sein mögen: 38444, 41557, 43615, 43616, 43617, 48803, 58544, 63254, 66754, 67381, 69598, 74882, 73379, 76381, 76613, 81552, 86707, 99502, 107 732, 134 183, 143 567, 155 744, 178 804, 197 732, 225 911, 226 351, 234 502, 236 245, 253 965, 286 245, 324 667, 326 933, 329 232, 346 697, 653 048, 402 178, 402 197.

Literatur: DONATH und MARGOSCHES, Das Wollfett und seine Gewinnung. Stuttgart 1901. — MÖLLERING, Abwässerbeseitigung in der Textilindustrie. *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 424. — DRUMMOND und BACKER, Bericht über neuere Wollfettuntersuchungen. *Journ. Soc. chem. Ind.* **1929**, 232 ff. — JUNGKRANZ, Untersuchung des Wollfettes. *Seifensieder-Ztg.* **1930**, Nr. 2 ff. — J. LIFSCHÜTZ, Zur rationellen Verwertung des Wollfetts. *Ztschr. angew. Chem* **39**, 1115 [1928]. — E. WOLFF, Moderne Wollfettfabrikation. *Chem.-Ztg.* **47**, 59. — E. O. RASSER, Wollwäsche und Wollfettextraktion. *Chem.-Ztg.* **49**, 73, 94. *C. Lüdecke.*

Wollgrün BS (*I. G.*), S (*Ciba, Geigy, Sandoz*) sind gleich Cyanolgrün, Bd. **III**, 469. Verwandt sind die Marken BS, BX (*Sandoz*).

Wollmarineblau BN (*I. G.*) färbt sauer, gut gleich; baumwollene Effekte bleiben weiß.

Wollreinblau BL, BLN, FF, GL und Wollreinviolett B (*Geigy*) sind schwach saure Azinfarbstoffe von guter Lichtechtheit für Wolle, Seide, Kokos.

Wollrot B (*I. G.*) ist gleich Echtbordeaux, Bd. **IV**, 100.

Wollrot E, PSN, PSNR (*Ciba*) sind leuchtende, licht- und schweißechte Farbstoffe; auch für Seide geeignet; mit Hydrosulfit weiß ätzbar; ziehen auch neutral auf Halbwolle.

Wollschwarz 4 B (*I. G.*) entspricht Palatinschwarz 4 B, Bd. **VIII**, 258; die Marke DG ist mit Hydrosulfit NF weiß ätzbar, die Marke GR färbt Baumwolleffekte nicht an.

Wollseidengelb G (*I. G.*), 1926, ist ein saurer Wollfarbstoff, der in Wollseidengeweben beide Fasern gleich tief anfärbt. Er übertrifft an Gleichfärbevermögen, Lichtechtheit (5) und Reibechtheit (5) das bisher verwandte Azogelb. Der Farbstoff dient auch zum Färben beschwerter und unbeschwerter Seide sowie im Druck von Wolle und Seide. Chrom- und Eisensalze trüben, Kupfer bräunt. Hydrosulfit zieht ab, aber nicht bis zum vollkommenen Weiß. *Ristenpart.*

X

Xanthaurin (*Geigy*) ist ein gelber Beizenfarbstoff für Zeugdruck, Lackerzeugung und beschwerte Seide.

Xanthin (*Ciba*) ist gleich Canelle, Bd. **III**, 85. *Ristenpart.*

Xanthogenate nennt man die Salze der sauren Sauerstoffester der Dithiokohlensäure, der Formel $R \cdot O \cdot CS \cdot SMe$ entsprechend. Äthylxanthogensaures Kalium, die bekannteste Verbindung dieser Körperklasse, ist also $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$. Den Namen haben die Verbindungen von ξανθός, gelb, weil sie in Kupferlösung einen gelben Niederschlag erzeugen. Man erhält Xanthogenate durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkoholate: $CS_2 + C_2H_5 \cdot OK = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$.

Äthylxanthogensaures Kalium fällt beim Mischen von alkoholischer Kalilauge mit Schwefelkohlenstoff in schwach gelblichen Nadeln aus. Es ist erst in 5–6 Tl. Alkohol, in Wasser dagegen sehr leicht löslich.

Zur technischen Herstellung soll, nach L. ROSENSTEIN, *A. P.* 1 507 089 [1923], zur alkoholischen Lösung von Ätzkali unter Abkühlen auf 20° ein Gemisch von CS_2 und einem Verdünnungsmittel, wie Benzin, hinzugefügt werden, wodurch das Rühren der Masse erleichtert wird (vgl. auch *A. P.* 1 636 229). Nach dem *A. P.* 1 704 249 [1926] der GREAT WESTERN ELECTRO-CHEMICAL CO., werden in 150 Tl. 95%igem Alkohol 83 Tl. 98%iges Ätznatron gelöst und unterhalb 30° 156 Tl. CS_2 langsam zugelassen, wobei die Masse gegen Ende der Reaktion fest wird und 340 Tl. Natriumxanthogenat von 80% erhalten werden, das leicht auf 90–100% getrocknet werden kann. Nach dem *D. R. P.* 481 996 [1926] der *I. G.* werden die bei der Herstellung der Xanthogenate anfallenden wässerigen oder wässerig-alkoholischen Mutterlaugen wiederholt benutzt und schließlich mit hochkonzentrierten wässerigen Alkalihydroxydlösungen ausgesalzen (vgl. auch GREAT WESTERN ELECTRO-CHEMICAL CO., *A. P.* 1 701 264, 1 753 787 [1924]). Weitere Vorschriften gibt C. BRUCHHOLD, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2499.

Man benutzt das Salz gegen Bodenschädlinge (Bd. **IX**, 148), zur Herstellung von Thiophenolen aus Diazoniumverbindungen (Bd. **III**, 671) und gelegentlich als Reduktionsmittel. Da seine Bildung aus Schwefelkohlenstoff quantitativ erfolgt und es durch Kupferreaktion leicht bestimmt werden kann, so dient es zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (Bd. **IX**, 276). Die größte Verwendung (4 Million. lbs. im Jahre 1929 in den Vereinigten Staaten) findet aber das äthylxanthogensaure K bei der Flotation der Erze (Bd. **I**, 797). Hierfür dienen in geringerem Umfange (*Chemische Ind.* **1931**, 1173) auch die Butyl- und Amylxanthogenate, die eine schärfere Ausarbeitung der Berge als das äthylxanthogensaure Kalium gestatten (E. BADESCU und F. PROCKAT, Kohle und Erz **27**, 626). Die Herstellung erfolgt, wie oben beschrieben, unter Verwendung von Butyl-, ev. Amylalkohol (vgl. auch J. L. STEVENS, *A. P.* 1 525 211 [1924]; E. C. MISSBACH, *A. P.* 1 591 723 [1925]).

Wie Alkohole reagieren auch andere hydroxylhaltige Verbindungen bei Gegenwart von Alkali mit Schwefelkohlenstoff, z. B. Cellulose. Das Cellulosexanthogenat findet zur Herstellung von Cellulosehydrat-Folien (Bd. **III**, 157) und Viscoseseide (Bd. **VII**, 57) Verwendung. Das Xanthogenat der Stärke (Bd. **VI**, 563) dient als Klebemittel. *F. Ullmann (G. Cohn).*

Xenon s. Edelgase, Bd. **IV**, 103.

Xeroform (*Heyden, D. R. P.* 78889), basisches Tribromphenolwismut $(C_6H_2Br_3O)_2Bi(OH)_3 \cdot Bi_2O_3$, mit 50—52% Wismutoxyd, feines, leuchtendgelbes, in Wasser, Alkohol, Äther unlösliches Pulver; wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien zersetzt, ebenso beim Erhitzen auf etwa 120°.

Die Darstellung erfolgt durch Umsetzen einer alkalischen wässerigen Lösung von 2,4,6-Tribromphenol mit Wismutnitrat nach SCHWYZER: Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlin 1931, wie folgt: Zu einer klaren, höchstens schwach gelblichen Lösung von 1,2 *kg* reinem Tribromphenol (Bd. VIII, 341 bzw. SCHWYZER, l. c.) in 620 *g* $NaOH$ und 6 *l* destilliertem Wasser werden in kleinen Anteilen (50—100 *g*) 2,7—2,75 *kg* krystallisiertes Wismutnitrat unter Rühren mit einem Holzpistill langsam zugesetzt, wobei die Reaktion am Schlusse gegen Lackmus neutral sein soll. Der homogene weiße Brei wird beim Stehen über Nacht feuriggelb. Der Brei wird abgesaugt, erst 2mal mit Alkohol angeteigt, abgenutscht, dann diese Operation 2mal mit Benzol durchgeführt, um die letzten Spuren von Tribromphenol zu entfernen, und schließlich im Vakuum bei niederer Temperatur getrocknet. Ausbeute 2,1 *kg* Xeroform.

Verwendung seit 1893 als Jodoformersatz, besonders als Wundstreupulver zur Behandlung nässender Ekzeme, innerlich in Gaben von 0,2—0,5 *g* als Darmadstringens. *Ullmann.*

Xylen-Farbstoffe (*Sandoz*) sind saure Wollfarbstoffe.

Xylenblau AS ist der 1902 von STEINER erfundene Triphenylmethanfarbstoff. Nach *D. R. P.* 154528 wird Methylbenzaldehyddisulfosäure mit Äthylbenzylanilin u. s. w. kondensiert und das Reaktionsprodukt oxydiert. Die Marke VS ist gleich Erioglaucin supra (Bd. IV, 615).

$(C_2H_5)_2N$—, C, $=N\langle^{C_2H_5}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$, SO_3, CH_3, SO_3Na

Xylenbrillantblau BC, FBR und -walkblau BC sind Triphenylmethanfarbstoffe.

Xylencyanol FF, 1914, ist gleich Cyanol FF (Bd. III, 468).

Xylenecht-blau AE, BL, FF, GL und -violett B sind Azinfarbstoffe.

Xylenechtgelb AE, ES sind Nitrofarbstoffe.

Xylenechtgrün B ist gleich Eriogrün B (Bd. IV, 615); 6 B gleich Benzylgrün (Bd. II, 289).

Xylenechtorange G ist gleich Brillantponceau GG (Bd. II, 665).

Xylenechtviolett R ist gleich Echtsäureviolett A2R (Bd. IV, 103); RG ist ein Azofarbstoff.

Xylengelb 3G, -lichtgelb 2G, 3GS und R sind 1908 von BÖNIGER erfundene saure Pyrazolonfarbstoffe aus Diazosulfosäuren, z. B. Sulfanilsäure und 1-o,m-Dichlor-p-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon nach *D. R. P.* 222405, sehr licht-, walk- und waschecht. S ist gleich Flavazin S (Bd. V, 400).

NaO_3S—, —$N=N$—CH, CH_3—C, CO, N—N—, Cl, —SO_3Na, Cl

Xylenrot B ist gleich Brillantkitonrot, Bd. II, 663.

Xylenviolett RL ist ein Monoazofarbstoff.

Ferner Xylen-echtgelb P, -echtorange PO, -lichtgelb 2GP, -lichtgrün 2GP, -walkgelb G, -walkorange R, -walkrot B und -echtrot G. *Ristenpart.*

Xylidine s. u. Xylol.

Xylol, auch Rohxylol, technisches Xylol, nennt man das Gemisch der 3 isomeren Dimethylbenzole, des o-, m- und p-Xylols.

o-Xylol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, bei —29° erstarrend. Kp_{760} 144°; D^{15}_{15} 0,8851. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1091 *Kcal.* Es gibt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure o-Toluylsäure, mit Permanganat außer dieser auch

CH_3, CH_3

Phthalsäure; bei elektrolytischer Oxydation kann o-Tolylaldehyd erhalten werden. Die Chlorierung liefert 3- und 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol (KRÜGER, *B.* **18**, 1755; A. CLAUS, *A.* **274**, 305), die Nitrierung 3- und 4-Nitro-1,2-dimethylbenzol (E. NOELTING, *B.* **18**, 2670; CROSSLEY, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 215), die Sulfurierung mit *konz.* Schwefelsäure 1,2-Dimethylbenzol-4-sulfosäure, deren Chlorid bei 52°, deren Amid bei 144° schmilzt (O. JACOBSEN, *B.* **11**, 22; **10**, 1015).

m-Xylol. Farblose Flüssigkeit, die bei — 53,6° erstarrt. Kp_{760} 139° D_{15}^{15} 0,8691; Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1091 *Kcal.* Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert m-Toluylsäure; Permanganat und Chromsäuremischung geben Isophthalsäure, Kaliumpersulfat außer dieser auch m,m'-Dimethyldibenzyl: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Die elektrolytische Oxydation führt zu m-Tolylaldehyd. Durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° entsteht glatt 1,3-Dimethylcyclohexan (SABATIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 568, 1255). Über die Chlorierung, Nitrierung und Sulfurierung s. Halogenxylole, Nitroxylole und Xylolsulfosäuren. Ganz reines m-Xylol wird wohl am besten aus reinem m-Xylidin durch Entaminierung erhalten (AUWERS, *A.* **419**, 108).

p-Xylol bildet farblose, monokline Krystalle vom *Schmelzp.* 13,2° (16°), Kp_{760} 137,7°; D_{15}^{15} 0,8661. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1087 *Kcal* (W. SWIETOSLAWSKI, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 2476). Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhält man p-Toluylsäure, mit Permanganat und Chromsäuremischung Terephthalsäure, mit Kaliumpersulfat außer dieser p,p'-Dimethyldibenzyl. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (1,52) oder elektrolytische Oxydation geben p-Tolylaldehyd. Die Chlorierung führt zu 2-Chlor- (*Kp* 183°), dann 2,5-Dichlor-1,4-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 71°) (KLUGE, *B.* **18**, 2099), die Mononitrierung zum 2-Nitroderivat, die Dinitrierung zum 2,3-, 2,6- neben 2,5-Dinitro-p-xylol (E. NOELTING, *B.* **18**, 2680; **35**, 641), die Sulfurierung mit schwachem Oleum zur 1,4-Dimethylbenzol-2-sulfosäure (+ 2 H_2O, Prismen, *Schmelzp.* 86°; Chlorid *Schmelzp.* 25°; Amid *Schmelzp.* 147°) (O. JACOBSEN, *B.* **10**, 1009).

Technisches Xylol, Rohxylol. Von den 3 reinen Xylolen werden nur die p- und m-Verbindung in beschränktem Maße dargestellt. Meist ist das Gemisch aller 3 Isomeren im Handel, u. zw. in folgenden 3 Sorten: Rohxylol, gereinigtes Xylol und Reinxylol. Sie werden aus Steinkohlenteer gewonnen. Rohxylol siedet zu 90% zwischen 120—150°; es ist wasserhell bis weingelb gefärbt. Gereinigtes Xylol ist wasserhell und siedet von 120—145°, also in einem kleineren, nach oben zu eingeschränkten Intervall. Beide Produkte enthalten noch beträchtliche Mengen Toluol. Reinxylol ist gleichfalls stets wasserhell. Es soll zwischen 136—140,5° sieden, u. zw. sollen bis 138° 10%, bis 139° 70%, bis 140° 88% und bis 140,5° 90% übergehen. Das *spez. Gew.* ist 0,867—0,869. Dieses Xylol besteht aus etwa 60% m-Xylol und je 10—25% o- und p-Xylol. Es enthält außerdem etwas Thioxen (*Kp* 136,5—137,5°; $D^{17,5}$ 0,9755) sowie geringe Mengen Äthylbenzol, Trimethylbenzole und Paraffine (M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 340; vgl. O. JACOBSEN, *B.* **14**, 2628; E. NOELTING, O. N. WITT und S. FOREL, *B.* **18**, 2668; J. M. CRAFTS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **114**, 1110; J. LEVINSTEIN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **3**, 77; *B.* **17**, 446).

Vorkommen und Bildung. Xylol wurde 1850 von CAHOURS im rohen Holzgeist entdeckt (*A.* **74**, 168) und 1855 von RITTHAUSEN und CHURCH (*Journ. prakt. Chem.* **65**, 383) im Steinkohlenteer nachgewiesen. R. FITTIG zeigte, daß das Steinkohlenteerxylol m- und p-Xylol enthält (*A.* **153**, 265); O. JACOBSEN wies in ihm o-Xylol nach (*B.* **10**, 1009). Xylol ist Bestandteil von verschiedenen Handelsbenzolen; so enthält 90er Benzol etwa 3% Xylol, 50er Benzol etwa 12%, Solventnaphtha bis 160° siedend 70%, bis 175° siedend 35%; es findet sich im gereinigten Toluol, im gereinigten Lösungsbenzol I und II, vgl. Bd. **II**, 261.

Xylol bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist deshalb im Holzteer enthalten (Bd. **VI**, 188, C. VÖLKEL, *A.* **86**, 335), sowie bei der destruk-

tiven Zersetzung von Braunkohlenteerölen, Schieferteerölen, hochsiedenden Erdöldestillaten, Naphthenen u. s. w., und ist darum im Ölgas und Ölgasteer enthalten (Bd. **VIII**, 183, 186; vgl. G. SCHULTZ, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, I, 1444). Es entsteht bei der Hydrierung von Naphthalin (A. KLING, *Compt. rend. Acad. Sciences*, **182**, 526) und findet sich als solches oder als Dihydroderivat im Tieftemperaturteer. Schließlich kommen Xylole in verschiedenen Erdölen vor, so im galizischen, rumänischen, kaukasischen, californischen Öl, ferner in dem von Borneo und Sumatra, u. zw. sind anscheinend die 3 Isomeren im Erdöl im gleichen Mengenverhältnis enthalten wie im Steinkohlenteer. Man kann sie mit flüssiger schwefliger Säure isolieren (J. TAUSS, *Ztschr. angew. Chem.* **32**, 175, 361).

Darstellung. Die wichtigste Quelle des Xylols ist der Steinkohlenteer, obwohl weit größere Mengen im Gemisch mit Benzol und Toluol aus dem Kokereigas und Leuchtgas erhalten, bis heute aber nicht isoliert werden, da das Xylol aus Steinkohlenteer den Bedarf deckt (vgl. Bd. **IX**, 673; Bd. **VI**, 671; Bd. **VII**, 314). Es wird aus dem Leichtöl des Teers, das etwa 60—65% an Benzolkohlenwasserstoffen mit 3—5% Xylol enthält, herausfraktioniert und durch Behandeln mit Schwefelsäure von Basen und ungesättigten Verbindungen, durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit, wie unter Steinkohlenteer beschrieben (Bd. **IX**, 648, 672; Bd. **II**, 253, 262).

Eine Trennung der Isomeren ist umständlich und wird darum nur in beschränktem Maße zur Reindarstellung von m- und p-Xylol ausgeführt; weitaus die größte Menge Xylol wird als Gemisch verwendet, da sich verschiedene Derivate, wie die Xylidine (s. d.) und Xylolsulfosäuren, leichter trennen lassen. Ein technisch ausführbares Trennungsverfahren beruht auf der Beobachtung, daß 80%ige Schwefelsäure m-Xylol noch sulfuriert, die o- und p-Verbindung aber nicht mehr (A. REUTER, *Chem.-Ztg.* **13**, 830, 850). Läßt man eine durch Versuche ermittelte Menge *konz.* Schwefelsäure zu Xylol fließen, die Temperatur von 80° nicht wesentlich übersteigend, und nach einiger Zeit noch $^1/_6$ derselben Säure, so daß im Reaktionsgemisch das Verhältnis von H_2SO_4 zu H_2O wie 4:1 ist, dann ist im wesentlichen nur m-Xylol sulfuriert worden. Man trennt die Säureschicht von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen und bringt sie durch Wasserzusatz auf das *spez. Gew.* 1,4, worauf m-Xylol-4-sulfosäure auskrystallisiert. Aus ihr kann man durch überhitzten Dampf oder durch Destillation des Ammonsalzes reines m-Xylol abspalten. Auch durch mehrmaliges Schütteln mit dem gleichen Gewicht *konz.* Schwefelsäure kann man fast ausschließlich m-Xylol sulfurieren und so die Isomeren abtrennen (C. HAEUSSERMANN). Die weitere Trennung von o- und p-Xylol kann durch Fraktionierung und Auskrystallisieren der p-Verbindung, ferner auch mittels der Sulfosäuren erreicht werden (A. REUTER, a. a. O.; M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 340; s. auch J. M. CRAFTS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **114**, 1110; O. JACOBSEN, *B.* **11**, 1009; T. S. PATTERSON, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 2488; E. ORLOW, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 187; vgl. auch die Trennungsmethode, die sich auf die verschieden schwere Hydrolysierbarkeit der Sulfosäuren, p > m > o, stützt, N. KISHNER, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **57**, 1). Es sei auch darauf hingewiesen, daß man rohes m-Xylol durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure (*D* 1,075) von den Isomeren befreien kann, da diese von der Säure leicht oxydiert werden, während die m-Verbindung kaum angegriffen wird (M. KONOWALOW, *Journ. Russ. phys.-chem Ges.* **37**, 531; A. REUTER, *B.* **17**, 2028). Auch durch sorgfältige fraktionierte Destillation läßt sich eine rohe Trennung durchführen (s. Untersuchung), die namentlich in Verbindung mit einer der eben erwähnten Methoden oft angewendet wird. Alle 3 Xylole können auch aus Benzol und Toluol durch Aufbau erhalten werden. Von Interesse ist besonders die Synthese von p- neben o-Xylol, ausgehend von Toluol. Dieses wird mit Formaldehyd oder Trioxymethylen und Salzsäure ev. in Gegenwart von $ZnCl_2$, $AlCl_3$ zu Xylylchlorid kondensiert und dieses mit Zinkstaub und

Natronlauge oder katalytisch enthalogeniert (*I. G., D. R. P.* 500 912; *Merck, D. R. P.* 434 988; G. BLANC, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1571, *Bull. Soc. chim. France* [4] **33**, 315; FRIEDEL-CRAFTS, *Ann. Chim.* [6] **1**, 461; S. SABETAY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **192**, 1109).

Untersuchung. Sie lehnt sich an die des Benzols und Toluols an (Bd. **II**, 264, und Bd. **X**, 25). Man bestimmt außer dem *spez. Gew.* besonders die Siedegrenzen in dem bei Benzol angegebenen Apparat unter Berücksichtigung des Barometerstandes und betrachtet als Vorlauf das bis 135° Übergehende, als p-Xylol die Fraktion von 135–137°, als m-Xylol die Fraktion 137–140°, als o-Xylol die Fraktion 140–145°, den Rest als Nachlauf (s. auch T. H. BUTLER und F. J. W. POPHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **37**, T. 220). Das oben besprochene REUTERsche Trennungsverfahren ermöglicht eine genauere Bestimmung der 3 Isomeren (s. ferner darüber J. LEVINSTEIN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **3**, 77; A. REUTER, *B.* **17**, 2028). Über die qualitative und quantitative Bestimmung von m-Xylol als 2,4,6-Trinitro-m-xylol s. H. WEBER, H. Ph. REICHEL, *Chem.-Ztg.* **77**, 201, 744. Nachweis von p-Xylol in o- und m-Xylol als p-Xylylenbromid (*Schmelzp.* 143,5°); B. RADZISZEWSKI und P. WISPEK, *B.* **18**, 1280. Der Nachweis von Thioxen, Paraffin und ungesättigten Verbindungen ist ganz ähnlich wie bei Benzol und Toluol. Bestimmung von Paraffinen im m-Xylol s. P. E. SPIELMANN und F. B. JONES, *Journ. Soc. chem. Ind.* **36**, 489. Bestimmung des Xylolgehalts in Solventnaphtha s. SPIELMANN und JONES; H. G. COLMAN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **38**, T. 57. Über Analyse eines Gemisches von p- und m-Xylol mit Hilfe der Schmelzpunkte s. N. KISHNER, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **57**, 1.

Verwendung. Das Gemisch der 3 Xylole ist ein wichtiges Lösungs- und Lackverdünnungsmittel (Bd. **VII**, 247, 376, 380; Bd. **I**, 131; vgl. S. J. CARROL, *A. P.* 1 431 905). Es dient zur Herstellung einer Reihe organischer Zwischenprodukte, wie Nitroxylole, Xylidine, Xylolsulfosäuren u. a. m., die nachstehend näher beschrieben werden, ferner für Hexahydroxylol (*Agfa, D. R. P.* 383 540). Es ist vorgeschlagen zur Entfernung des Naphthalins aus Leuchtgas (P. EITNER, *Chem.-Ztg.* **23**, Ref. 53, 216; BREITKOPF, *Journ. f. Gasbel.* **1899**, 671) sowie zur Beseitigung und Verhütung von Naphthalinverstopfungen in Gasröhren (J. LÜBKE, *D. R. P.* 217 089; *Journ. f. Gasbel.* **1901**, 533; J. BUYS, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, **I**, 2255; Bd. **VII**, 333, 345). Seine Kondensationsprodukte mit Formaldehyd sollen als Harze Verwendung finden (*Bayer, D. R. P.* 349 741; *M. L. B, D. R. P.* 312 867), ebenso diejenigen mit Formaldehyd und Benzylchlorid (*I. G., D. R. P.* 416 904, 444 109, 446 999), mit Acetylentetrachlorid (*Schering, E. P.* 202 997), mit Benzaldehyd (*M. L. B., D. R. P.* 365 541). Erwähnt sei seine Verwendung zur Wasserbestimmung in organischen Substanzen und Fettgemischen (A. v. ROALTE, *Chem. Weekbl.* **23**, 222; *Chem.-Ztg.* **46**, 1149; **47**, 438). Während des Krieges wurde di- und trinitriertes Xylol vorübergehend als Sprengstoff gebraucht (Xylil; A. POMASKI, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 780).

Reines m-Xylol wird auf künstlichen Moschus, Trinitropseudobutyl-m-xylol (Xylolmoschus) und Dinitropseudobutylxylylmethylketon (Ketonmoschus) verarbeitet (Bd. **VIII**, 846). Es dient ferner zur Darstellung von Zwischenprodukten, wie 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfosäure und deren Halogen- und Nitroderivaten, Nitroxylolen, Halogenxylolen, Xylylchlorid und -bromid, Xylylendichlorid und -dibromid, Acyl-m-xylolen (*I. G., D. R. P.* 515 540).

Reines p-Xylol verwendet man zur Synthese von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Durol, Bd. **IV**, 91.

Über gewerbliche Vergiftung mit Xylol (es ist giftiger als Benzol) vgl. Bd. **V**, 734; *Chem. Trade Journ.* **79**, 189; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 124.

Halogenxylole. Xylol läßt sich genau wie Toluol (Bd. **X**, 26) und nach den dort angegebenen Methoden entweder im Kern oder in der Seitenkette halogenieren. Von Bedeutung sind nur wenige Derivate des m-Xylols. *a)* Kernchlorierung: m-Xylol bei 0° mit Jod als Katalysator chloriert, gibt vorwiegend 4-Chlor-1,3-dimethylbenzol, *Kp* 185–188° (O. JACOBSEN, *B.* **18**, 1760), dann 4,6-Dichlordimethylbenzol (*Schmelzp.* 68°) neben dem 2,4-Derivat (*Kp* 221°) (E. KOCH, *B.* **23**, 2319). Chloriert man 1,3-Dimethylbenzol-4-sulfosäure in *konz.* Schwefelsäure mit Chlorat in Gegenwart von *J* oder $FeCl_3$ und spaltet die Sulfogruppe mit Wasserdampf bei 160° ab, so werden 2-Chlor- (*Kp* 185°) und 2,6-Dichlor-1,3-dimethylbenzol (*Kp* 221°) gebildet (*I. G., Schwz. P.* 135 473, 137 631, 138 756, 141 754/5). Diese Chlorxylole haben Interesse zur Darstellung von Chlorxylidinen, die als Basen für Naphthol-AS-Farbstoffe Bedeutung haben. 2,6-Dichlor-1,3-dimethylbenzol diente früher für Eriochromazurol BX. Die Halogenierung in der Seitenkette erfolgt durch Chlorieren oder Bromieren von siedendem Xylol (s. Toluol, Bd. **X**, 28; T. POSNER, *B.* **57**, 1137; J. BRAUN, *B.* **53**, 102; H. DIESBACH, *Helv. chim. Acta* **6**, 548; GUNDELACH, *Bull. Soc. chim. France* [2] **26**, 43, vgl. *Cassella*,

D. R. P. 360 414) oder, ausgehend von Toluol, mit Formaldehyd oder Trioxymethylen und Halogenwasserstoffsäure (s. o.). Die entstehenden Produkte sind unrein und müssen mehrfach fraktioniert werden. m-Xylylchlorid (*Kp* 195°), m-Xylylendichlorid (*Schmelzp.* 34°) sind vorgeschlagen zur Darstellung von Harzen (*M. L. B., D. R. P.* 400 312; *Bayer, D. R. P.* 301 713, 302 521) sowie von Triphenylmethanfarbstoffen der Aurinreihe (*Cassella, D. R. P.* 344 900). Xylylbromid (*Kp* 215°) und Xylylendibromid (*Schmelzp.* 77°) fanden Verwendung als Kampfstoff (T-Stoff) (Bd. **VI**, 419, 423; vgl. H. HERBST, *Kolloidchem. Beih.* **23**, 313).

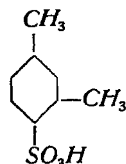
Nitroxylole. Bei der Nitrierung von Xylol entstehen 5 Mononitroxylole, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NO_2$, je 2 von o- und m-Xylol, 1 vom p-Xylol derivierend. Ihre Eigenschaften sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

3-Nitro-1,2-dimethylbenzol.	*Schmelzp.* 7—9°.	Kp_{760} 245—246°;	Kp_{20} 131°.	D^{15} 1,147.
4-Nitro-1,2-dimethylbenzol.	*Schmelzp.* 30°.	Kp_{748} 258°;	Kp_{21} 143°.	D^{30} 1,139.
2-Nitro-1,3-dimethylbenzol.	Flüssig.	Kp_{744} 225°.		D^{15} 1,112.
4-Nitro-1,3-dimethylbenzol.	Flüssig.	Kp_{760} 244°.		D^{15} 1,135.
2-Nitro-1,4-dimethylbenzol.	Flüssig.	Kp_{739} 239°.		D^{15} 1,132.

Gewerbliche Vergiftung durch Nitroxylole s. Bd. **V**, 736. Keine der Verbindungen wird im großen rein dargestellt. Das Gemisch erhält man aus Xylol nach dem bei Nitrobenzol (Bd. **II**, 269) und Nitrotoluol (Bd. **X**, 29) angegebenen Verfahren. Bei der Nitrierung ist auf die Regulierung der Temperatur besonderer Wert zu legen, um eine Oxydation der Seitenketten zu verhindern (HARMSEN, *B.* **13**, 1558; E. NOELTING, *B.* **18**, 2674. Über die Dinitrierung, speziell von m-Xylol: GREVINGK, *B.* **17**, 2423; BORSCHE, *A.* **386**, 359; ERRERA, *Gazz. chim. Ital.* **33**, II, 277). Das Gemisch dient zur Verarbeitung auf Xylidine (s. d.).

Nitrochlorxylole. Das durch Nitrierung von reinem m-Xylol neben dem 2-Derivat entstehende und leicht zu reinigende 4-Nitro-1,3-dimethylbenzol gibt beim Chlorieren in Tetrachlorkohlenstoff 2-Chlor- und 6-Chlor-4-nitro-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 47°, 43°), dann 2,6-Dichlor-4-nitro-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 80°) (*I. G., D. R. P.* 510 438). Die Derivate finden Verwendung für chlorierte Xylidine (s. d.).

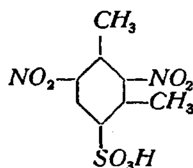
Xylolsulfosäuren. Die Sulfurierung von Xylol ist, wie bereits erwähnt, wichtig für die Darstellung der reinen Isomeren (s. S. 560). Der Eintritt einer Sulfogruppe erfolgt am leichtesten in m-Xylol, schwerer in p- und o-Xylol. Ganz anders verhält sich ihre Haftfestigkeit. Die Sulfogruppe wird am leichtesten abgespalten bei der p-Xylolsulfosäure, weniger leicht bei der m-Xylol-4-sulfosäure und am schwersten bei der o-Xylolsulfosäure. Dieses charakteristische Verhalten findet Verwendung für die Trennung des Rohxylols (s. S. 560). Bedeutung als solche hat nur die



1,3-Dimethylbenzol-4-sulfosäure, m-Xylolsulfosäure. Nadeln oder Blättchen + 2 H_2O, *Schmelzp.* 57°. *Na*-Salz + H_2O, Tafeln. *Ba*-Salz + 2 H_2O. Chlorid *Schmelzp.* 34°; Amid *Schmelzp.* 138°. Die Sulfogruppe wird beim Erhitzen mit Mineralsäure auf 180° abgespalten (J. M. CRAFTS, *B.* **34**, 1351). Durch Chlorieren entstehen 2-Chlor- und 2,6-Dichlor-1,3-dimethylbenzol-4-sulfosäure (*I. G., D. R. P.* 491 220; *S. P.* 135 473), durch Dinitrierung 2,6-Dinitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfosäure (A. CLAUS, *B.* **19**, 1424). Die Kalischmelze gibt p-Kresotinsäure (ENGELHARDT, *Chem. Ztrlbl.* **1869**, 712).

Darstellung. 400 Tl. m-Xylol werden mit 600 Tl. *konz.* Schwefelsäure 20h energisch gerührt. Man versetzt mit 400 Tl. Wasser, die Säure fällt krystallisiert aus. Sie wird durch Umlösen aus verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure von geringen Mengen der isomeren 2-Sulfosäure gereinigt (M. YOKOYAMA, *Helv. chim. Acta* **12**, 757 Anm.; J. M. CRAFTS, *B.* **34**, 1352; J. MOSCHNER, *B.* **34**, 1259; O. JACOBSEN, *B.* **10**, 1015, **11**, 18).

Verwendung zur Darstellung von Chlorxylolen, Dinitro-m-xylolsulfosäure. Die Säure wird als Zusatz zu Seifen vorgeschlagen (R. WOTHERSPOTT, *A. P.* 1 531 328).



2,6-Dinitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfosäure, Dinitro-m-xylolsulfosäure. Die freie Säure ist hygroskopisch, sehr leicht löslich. *Na*-Salz + H_2O, Blättchen, leicht löslich. *K*-Salz Prismen. *Ca*-Salz + $3^1/_2 H_2O$, Nadeln. *Ba*-Salz + 3 H_2O, Nadeln, schwer löslich. Chlorid *Schmelzp.* 123°; Amid *Schmelzp.* 193°. Darstellung durch Nitrierung von m-Xylolsulfosäure mit 2 Tl. Salpetersäure in 3 Tl. *konz.* Schwefelsäure. Als Nebenprodukt entsteht etwas Trinitro-m-xylol (A. CLAUS, *B.* **19**, 261). Verwendung für Schwefelcorinth R (Bd. **IX**, 261).

Aminoxylole, Xylidine. Den obenerwähnten Nitroxylolen entsprechen 5-Xylidine. Wichtig sind nur 4-Amino-1,3-dimethylbenzol und 2-Amino-1,4-dimethylbenzol, neuerdings auch 2-Amino-1,3-dimethylbenzol. Keine technische Verwendung finden die Derivate des 1,2-Xylols. Für letztere sind kurz die wichtigsten Daten zu ihrer Identifizierung wiedergegeben.

3-Amino-1,2-dimethylbenzol, vic. o-Xylidin. Flüssig, Kp_{739} 223°, D^{15} 0,901. Chlorhydrat (+ H_2O) *Schmelzp.* 254°, Löslichkeit in Wasser 1 : 71/18°. Acetylverbindung *Schmelzp.* 134°.

4-Amino-1,2-dimethylbenzol, o-Xylidin. *Schmelzp.* 49°, *Kp* 226° D^{17} 1,0755. Chlorhydrat (+ H_2O) *Schmelzp.* 256°, sehr leicht löslich; neutrales Sulfat, Löslichkeit in Wasser 1 : 18/18°. Acetylverbindung *Schmelzp.* 99°. Über die Isolierung aus Handelsxylidin vgl. HODGKINSON, *Journ. chem. Soc. London* 77, 65.

CH_3, CH_3, NH_2

4-Amino-1,3-dimethylbenzol, asym. m-Xylidin, m-Xylidin. Farblose Flüssigkeit, *Kp* 215,8—216°, D^{15} 0,981, färbt sich an der Luft rasch dunkel. Flüchtig mit Wasserdampf. Chlorhydrat (+ $^1/_2$ oder 3 H_2O), Prismen oder Tafeln, *Schmelzp.* 255°, in kaltem Wasser schwer löslich. Neutrales Sulfat + $3^1/_2$ H_2O, Würfel. Acetylverbindung, Nadeln aus verdünntem Alkohol, *Schmelzp.* 129°. Benzoylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 192°. Pikrat *Schmelzp.* 209° (Zers.). Bildet mit SO_2 eine Additionsverbindung (hellgelbe Nadeln), die beim Erwärmen zerfällt (BÖRNSTEIN, *D. R. P.* 56322). Die Nitrierung in 10 Tl. *konz.* Schwefelsäure mit Mischsäure bei 0° gibt 6-Nitro-4-amino-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 123°), neben wenig des 2-Isomeren (*Schmelzp.* 80°), diejenige des Acetylderivates mit rauchender Salpetersäure und Verseifung 5-Nitro-4-amino-1,3-dimethylbenzol, *Schmelzp.* 76° (E. NOELTING, *B.* **18**, 2682, WILLGERODT, *B.* **38**, 1473). In der Schwefelschmelze entsteht Dehydrothioxylidin (Bd. **III**, 556). m-Xylidin läßt sich leicht diazotieren (Bd. **III**, 661); die Diazoverbindung gibt beim Erwärmen mit m-Xylidinchlorhydrat Aminoazoxylol (Bd. **II**, 50, E. NOELTING).

CH_3, NH_2, CH_3

2-Amino-1,3-dimethylbenzol, vic. m-Xylidin. Flüssig, *Kp* 216°, D^{15} 0,980. Chlorhydrat + $^1/_2$ H_2O, Nadeln, Löslichkeit in Wasser 1 : 10,5/18°. Neutrales Sulfat, Nadeln, leicht löslich, dissoziiert beim Erwärmen zum schwerlöslichen sauren Sulfat (+ $2^1/_2$ H_2O). Acetylverbindung, Nadeln, *Schmelzp.* 176,5°. Benzoylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 168°. Läßt sich schwerer acylieren als die Isomeren. Über die Nitrierung s. E. NOELTING, *B.* **24**, 568.

CH_3, NH_2, CH_3

2-Amino-1,4-dimethylbenzol, p-Xylidin. Farblose Flüssigkeit, *Schmelzp.* 15,5°, Kp_{739} 215°, D^{15} 0,980. Färbt sich an der Luft rasch dunkel. In heißem Wasser etwas löslich, mit Wasserdampf flüchtig. Chlorhydrat (+ H_2O) *Schmelzp.* 228°. Neutrales Sulfat, Blätter, schwer löslich. Acetylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 153°. Benzoylverbindung, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 140°. p-Toluolsulfoderivat, Prismen, *Schmelzp.* 119° (*Agfa, D. R. P.* 157 859). p-Xylidin gibt mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat oder Braunstein, p-Xylochinon, *Schmelzp.* 124°. Durch Nitrierung der Base oder des Acetylderivates entsteht 5-Nitro-2-amino-1,4-dimethylbenzol, *Schmelzp.* 142° (E. NOELTING, *B.* **18**, 2667), durch Sulfurierung 5-Amino-p-xylol-2-sulfosäure (*Ba*-Salz + 7 H_2O, Blättchen, leicht löslich) (*B.* **19**, 141). p-Xylidin kondensiert sich leicht in salzsaurer Lösung mit Formaldehyd bzw. aromatischen Aldehyden zu einem Diphenyl- bzw. Triphenylmethanderivat (s. u.). Es läßt sich leicht diazotieren (Bd. **III**, 661) und ziemlich schwer mit Diazoverbindungen kuppeln (Bd. **II**, 26).

Darstellung. Die Reduktion der Nitroxylole zu Rohxylidin wird im wesentlichen wie die des Nitrobenzols zu Anilin (Bd. **I**, 465) und die der Nitrotoluole zu Toluidinen (Bd. **X**, 35) durchgeführt. Das so dargestellte Xylidin, kurz Rohxylidin, technisches Xylidin genannt, ist ein Gemisch von 50—60% m-Xylidin und 15—20% p-Xylidin; den Rest bilden die anderen 3 Isomeren. Bei der Trennung der Xylidine handelt es sich darum, das m- und p- und neuerdings auch das vic. m-Xylidin aus dem Basengemisch herauszuarbeiten.

Mischt man 4 Tl. technisches Xylidin mit 1 Tl. 100%iger oder einer entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure, so krystallisiert das Acetat des m-Xylidins zum größten Teil aus und kann nach 24^h abgenutscht werden (L. LIMPACH, *D. R. P.* 39947;

W. BIRUKOFF, *B.* **20**, 871). Gibt man zu der Lauge 1 *Mol.-Gew.* Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat des p-Xylidins krystallisiert ab, das nach 3 Tagen abgetrennt wird.

Aus dem vom m-Xylidinacetat befreiten Basengemisch (s. o.) gewinnt man ferner reines p-Xylidin leicht durch seine gut krystallisierende Benzylidenverbindung. Man gibt zu 121 *kg* Lauge 106 *kg* Benzaldehyd, trennt vom ausgeschiedenen Wasser, läßt die Benzylidenverbindung auskrystallisieren (*Schmelzp.* 102–103°) und zerlegt sie durch Kochen mit Schwefelsäure (*Bayer, D. R. P.* 71969). Zum gleichen Ziel führt auch Tetrachlorkohlenstoff. p-Xylidin gibt eine feste Additionsverbindung; die Isomeren bleiben gelöst (K. PETERS, *D. P. a.* P. 40135).

Gibt man zum technischen Xylidin Salzsäure, so scheidet sich ein Gemisch von m- und p-Xylidinchlorhydrat ab, während die Salze der anderen Basen in Lösung bleiben. Aus den isolierten Salzen macht man ein Gemisch von Basen frei, etwa 60–70% m- und 30–40% p-Verbindung enthaltend, das für manche Zwecke Verwendung finden kann.

Eine Trennung läßt sich auch ausführen, wenn man in Rohxylidin, gelöst in Benzol, Salzsäuregas einleitet, wobei nur m-Xylidin als Chlorhydrat ausfällt (SILESIA, *F. P.* 691 911); nach dem *E. P.* 328 210 der *I. G.* soll sich nach diesem Verfahren erst m-Xylidin, dann p-, endlich o-Xylidin als Chlorhydrat abscheiden. Sättigt man technisches Xylidin mit SO_2, so bleibt p-Xylidin unverändert; die Isomeren geben krystallisierte Additionsverbindungen (BORNSTEIN, *D. R. P.* 56322).

Interessant ist eine Trennungsmethode, die zugleich zu technisch wertvollen Zwischenprodukten führt. Hierzu wird Rohxylidin oder das Gemisch von m- und p-Xylidin (s. o.) in salzsaurer Lösung mit der dem vorerst analytisch genau festgestellten p-Xylidingehalt entsprechenden Menge Formaldehyd oder Benzaldehyd und dessen Derivate durch mehrstündiges Erhitzen kondensiert. m-Xylidin reagiert nicht, die anderen Isomeren bedeutend langsamer. Durch alkalische Wasserdampfdestillation wird reines m-Xylidin abgetrieben, und im Rückstande verbleiben die Diphenyl- bzw. Triphenylmethanbasen (*M. L. B., D. R. P.* 87615, 270 663, 308 785, 358 398; M. T. BOGERT, J. E. SINCLAIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 83).

Schließlich kann man m- und p-Xylidin auch über die Sulfosäuren trennen. Man trägt 121 *kg* Xylidin in 400 *kg* rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) ein und erhitzt auf 80–100°. Durch Zusatz von Wasser fällt man die m-Xylidinsulfosäure (6-Amino-1,3-dimethylbenzol-4-sulfosäure) aus, während man aus der Lauge durch Kalken, Soden u. s. w. p-Xylidinsulfosäure als Natriumsalz isoliert. Die Sulfosäuren werden in *konz.* Schwefelsäurelösung mit Wasserdampf bei 180° hydrolysiert (O. N. WITT, *D. R. P.* 34854; E. NOELTING, O. N. WITT und S. FOREL, *B.* **18**, 2664; A. JUNGHAHN, *Chemische Ind.* **26**, 57; TH. ZINCKE und A. MANÉ, *A.* **339**, 215 Anm.).

Das vic. m-Xylidin kann aus der von m- und p-Xylidin befreiten Lauge über das leicht lösliche saure Sulfat (die o-Xylidine bilden schwer lösliche neutrale Sulfate) (W. WINKELHAUSEN, *D. R. P.* 251 334) oder über das schwer lösliche Zinkchloriddoppelsalz (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, *D. R. P.* 517 338) isoliert werden. Auf eine weitere Trennung verzichtet die Technik, vgl. P. FRIEDLÄNDER, *Monatsh. Chem.* **19**, 639; O. JACOBSEN, *B.* **41**, 666 Anm.; M. BUSCH, *B.* **32**, 1008; W. R. HODGKINSON, *Journ. chem. Soc. London* **77**, 67; G. F. MORGAN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **45**, T 221.

Analytisches. Qualitativ lassen sich m- und p-Xylidin wie folgt nachweisen: Eine essigsaure Lösung der Base erzeugt auf mit Chinonchlorimid getränktem Papier bei Anwesenheit von p-Xylidin einen schwarzen Fleck, von m-Xylidin einen rotbraunen Fleck, von einem Gemisch beider einen schwarzen Fleck mit rotem Rand. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Diazotierung mit normalem Natriumnitrit, die quantitative Trennung analog der technischen, s. S. 563 (VAUBEL, *Ztschr. analyt. Chem.* **36**, 285). Xylidin dient auch als Reagens zum Nachweis von Furfurol (Bd. **V**, 445).

Verwendung. Reines m-Xylidin wird als Diazokomponente (vgl. Bd. **II**, 29) zur Herstellung einer Reihe von Farbstoffen gebraucht: Brillantwollscharlach 2 R, 4 R (Bd. **II**, 661), Brillantcochenille P4R (Bd. **II**, 667), Cochenillescharlach 4 R, PS (Bd. **III**, 455), Palatinscharlach A (Bd. **VIII**, 258), Brillantponceau G, 2 R (Bd. **II**,

664), Brillantorange RN (Bd. II, 664), Xylidinorange 2 R, Ponceau 2 G, Wollscharlach R, Azococcin 2 R und eine Reihe weiterer Ponceaumarken, Resorcinbraun (Bd. VIII, 275), Fettorange R, Sudan II u. a. m. Es ist Ausgangsmaterial für die Zwischenprodukte 2- und 6-Chlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol, 2,6-Dichlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol, 4-Amino-1,3-dimethylbenzol-5- und -6-sulfosäure (s. u.), für Dehydrothio-m-xylidin und Isodehydrothio-m-xylidin (Bd. III, 556) und damit für die Farbstoffe Erika BN, GN (Bd. IV, 613), Brillantgeraninmarken (Bd. II, 622).

Reines p-Xylidin ist wichtig für die Darstellung von 5-Chlor-2-amino-p-xylol, 3,5- und 5,6-Dichlor-2-amino-1,4-dimethylbenzol. Es dient für Farbstoffe, einesteils als Diazokomponente, Diaminbetaschwarz B, BB, Direktrotmarken (Bd. III, 701), andernteils als Kupplungskomponente für Dis- und Trisazofarbstoffe, vor allem der Diazotierreihe, Naphthogenblau 4 R (Bd. VII, 857), Diazoechtblau 2 R, Brillantbenzoviolettmarken (Bd. II, 660), Benzoechtviolettmarken (Bd. II, 258) u. v. a. m. Mit m-Toluidin zusammen oxydiert, wird es gebraucht zur Erzeugung dunkelblauer Töne in der Druckerei (Bd. III, 794, 813).

vic. m-Xylidin, im Rohxylidin zu 2% enthalten und getrennt, wie bereits erwähnt, hat neuerdings Interesse zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. Kondensation mit Aldehyden (*I. G., D. R. P.* 504 431), mit Fluoresceinchlorid (*Bayer, D. R. P.* 416 618).

Rohxylidin wird an Stelle von m-Xylidin für verschiedene Ponceaumarken verwendet. Es dient als Beimengung im Fuchsinprozeß (Bd. V, 437), für Aminoazoxylol und damit für Ponceau BX (Bd. II, 50), sowie für Tanninheliotrop. Aus dem Basengemisch wird parallel mit einer Trennung (s. S. 564) durch Kondensation mit Formaldehyd 4,4′-Diamino-2,2′-5,5′-tetramethyldiphenylmethan (*Schmelzp.* 144°), mit Benzaldehyd 4,4′-Diamino-2,2′-5,5′-tetramethyltriphenylmethan (*Schmelzp.* 210°) dargestellt, die zur Darstellung verschiedener Walkrotmarken, Zinnoberscharlach BF u. a. m. dienen. Technisches Xylidin wird ferner gebraucht für die Synthese von Pseudocumidin (1-Amino-2,4,5-trimethylbenzol; Bd. I, 244; Bd VIII, 541), als Flotationsmittel allein (Y-Reagens) oder im Gemisch mit α-Naphthylamin (XY-Mischung) (Bd. I, 797, 799; Bd. VII, 805), für Xylidinformaldehydhydrosulfit (Rodogen, *M. L. B.*, Bd. II, 486). Die Kondensationsprodukte mit Furfurol sind als Harze vorgeschlagen (M. PHILLIPS, *A. P.* 1 441 598). Abfallxylidin kann in p-Toluolsulfoderivate übergeführt werden, die als Fliegenleim empfohlen sind (*BASF, D. R. P.* 334 576). Über gewerbliche Vergiftung mit Xylidinen s. Bd. V, 734.

Chlorxylidine. Chloriert man m-Xylidin, gelöst in 10 Tl. *konz.* Schwefelsäure, mit $FeCl_3$ als Überträger, so entsteht 2-Chlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 47—48°), neben 6-Chlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 96—97°), dann 2,6-Dichlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 53—55°). Letzteres bildet ein schwer lösliches Sulfat und fällt sofort rein aus (*I. G., D. R. P.* 499 591). Die gleichen Verbindungen können auch aus den entsprechenden Nitrochlor-m-xylolen durch Reduktion nach BÉCHAMPS dargestellt werden (s. S. 562; *I. G., D. R. P.* 510 438). Sie finden Verwendung als Basen für Naphthol-AS-Farbstoffe (*I. G., D. R. P.* 499 591, 510 438; *F. P.* 644 573).

Aus p-Xylidin erhält man durch Chlorieren seiner mineralsauren Salze oder des Acetylderivates in organischen Lösungsmitteln 5-Chlor-2-amino-1,4-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 93°), dann 3,5-Dichlor-2-amino-1,4-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 47—48°), während die Chlorierung in *konz.* Schwefelsäure 5,6-Dichlor-2-amino-1,4-dimethylbenzol (*Schmelzp.* 78—79°) gibt (*I. G., F. P.* 637 383; *E. P.* 305 592, vgl. A. S. WHEELER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2572). Verwendung als Basen für Naphthol-AS-Farbstoffe (*I. G., F. P.* 637 383) und für Indigoide (*I. G., E. P.* 305 592).

Xylidinsulfosäuren. Technisch haben nur die beiden Sulfosäuren des m-Xylidins Interesse und sollen näher beschrieben werden; die Säuren der Isomeren wurden bereits kurz erwähnt.

4-Amino-1,3-dimethylbenzol-6-sulfosäure, 4-Amino-m-xylol-6-sulfosäure. Prismen oder Nadeln. Löslichkeit in Wasser 1:370/0°, 1:140/100°. *Na*-Salz+H_2O, Blättchen, sehr leicht löslich. *K*-salz +H_2O, Tafeln. *Ba*-Salz+2H_2O, Nadeln, leicht löslich. Wasserdampf von 180° spaltet in saurer Lösung die Sulfogruppe ab. Darstellung aus m-Xylidin durch Erhitzen mit 1½ Tl. Oleum (5%) auf 140° (E. NOELTING, *B.* **19**, 138) oder mit 20%igem Oleum bei 0° (ZINCKE, *A.* **339**, 215 Anm.; JUNGHAHN, *B.* **35**, 3749). Verwendung als Diazokomponente für Azofarbstoffe, z. B. Orange R.

4-Amino-1,3-dimethylbenzol-5-sulfosäure, 4-Amino-m-xylol-5-sulfosäure. Tafeln aus heißem Wasser, Löslichkeit 1:250/0°, 1:28,5/100°. *Na*-Salz, Blättchen, leicht löslich. *Ba*-Salz+2H_2O, Tafeln, schwer löslich. Spaltet mit verdünnten Mineralsäuren bei 150° die Sulfogruppe ab. Darstellung. Das aus 1 *Mol.* m-Xylidin und 1 *Mol. konz.* Schwefelsäure dargestellte saure Sulfat wird 8h im Vakuum bei 190° gebacken. Man löst in Wasser und Soda, filtriert und fällt mit Salzsäure (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3749; ARMSTRONG, *Chem. News* **83**, 46; vgl. BRITISH DYESTUFFS CORP., *D. R. P.* 392460). Verwendung als Diazokomponente für Azofarbstoffe, z. B. an Stelle von Anilin-o-sulfosäure.

Oxyxylole, Xylenole s. Dimethylphenole (Bd. **III**, 693). Das 2-Chlor-5-oxy-1,3-dimethylbenzol, 4-Chlor-sym.-m.-xylenol, *Schmelzp.* 114°, wird von RASCHIG als besonders wirksames Desinfektionsmittel in den Handel gebracht.

Oxyxylolcarbonsäuren, Xylenolcarbonsäuren. Aus den verschiedenen isomeren Xylenolen (Bd. **III**, 693) lassen sich nach der KOLBEschen Salicylsäuresynthese (Bd. **II**, 235) die entsprechenden Xylenolcarbonsäuren darstellen (*I. G., D. R. P.* 522063). Einige Bedeutung hat nur die sym. m-Xylenolcarbonsäure, 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol-5-carbonsäure zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen (*Durand, D. R. P.* 411332) und Triphenylmethanfarbstoffen (*Bayer, D. R. P.* 243086, 254122).

A. Krebser (G. Cohn).

Y

Yatren (BEHRING-WERK, Marburg). 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure mit 26% Natriumbicarbonat. Hellgelbes, geruchloses Pulver, löslich in warmem Wasser. Wirkt baktericid, austrocknend, desodorierend. Anwendung als Antisepticum bei Darmerkrankungen. Pillen zu 0,5 *g*. Als Wundpulver mit Propäsin; zur Reiztherapie in Lösung zu 1,5 und 10 cm^3. Yatren-Vaccine mit den verschiedensten Kokken. Yatren-Verbandstoffe. *Dohrn.*

Yoghurt s. Milch, Bd. VII, 563.

Yohimbin, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, findet sich als Hauptalkaloid in der Rinde von Corynanthe Yohimbé, Rubiaceae, einem Baume Kameruns; es ist von mehreren Nebenalkaloiden begleitet, die kein technisches Interesse haben. Quebrachin aus Quebrachorinde ist identisch mit Yohimbin.

Die Konstitution des Yohimbins ist noch nicht befriedigend geklärt; es ist eine tertiäre einwertige Base, enthält eine durch Methyl veresterte Carboxyl-, eine Hydroxyl-, eine sekundäre Alkohol- und eine Methoxylgruppe; es scheint mit den Chinaalkaloiden verwandt zu sein.

Die technische Darstellung ist derjenigen der Chinaalkaloide analog (Bd. III, 183).

Nach SCHWYZER wird die zerkleinerte Rinde mit 7% Sodalösung besprengt, die Mischung mit Äther oder Benzol extrahiert, das Extrakt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in verdünnter Oxalsäure gelöst und die dunkelgelbe Lösung mit Zinkstaub entfärbt. Durch Zusatz von Sodalösung wird die Base ausgefällt, diese mit Äther extrahiert und durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Hydrochlorid als harzige Masse ausgefällt. Diese wird durch Behandeln mit Aceton oder Methyläthylketon von Nebenalkaloiden befreit und das hinterbleibende schneeweiße Yohimbinhydrochlorid filtriert und mit Aceton gewaschen.

Yohimbin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, *Schmelzp.* 247–248°, $[\alpha]_D + 51°$ in Alkohol. Es ist leicht löslich in Alkohol oder Chloroform, weniger in Äther. Es bildet Salze unter Verlust von 1 *Mol.* Wasser; das Hydrochlorid, $(C_{21}H_{26}O_3N_2)HCl$, *Schmelzp.* 295–300°, $[\alpha]_D^{20} + 105°$, ist gebräuchlich; löslich in Wasser 1:100 bei 20°.

Eine charakteristische Farbreaktion für Yohimbin ist die folgende des *D. A. 6*: 0,01 *g* Yohimbinhydrochlorid löst sich in 1 cm^3 Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ohne Färbung. Zieht man ein Körnchen Kaliumdichromat durch diese Lösung, so entstehen violette Schlieren, die schnell in Schieferblau übergehen; schließlich ist die Lösung schmutzig grün gefärbt.

Yohimbin erweitert die Blutgefäße; es wird, besonders bei der Tierzucht und in der Veterinärmedizin, als Aphrodisiacum angewendet. Größte Einzelgabe 0,03 *g* größte Tagesgabe 0,1 *g*.

Literatur: SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide. Berlin 1927. *Herm. Emde.*

Ytterbium und **Yttrium** s. Erden, seltene, Bd. IV, 439.

Z

Zahnfüllungsmassen (Zahnzement, Zahnkitt, fälschlich Zahnplombe) sind Präparate, die in der Zahnheilkunde benutzt werden. Man unterscheidet zweckmäßig:

I. Füllungsmaterialien nichtmetallischer Art.

a) Provisorische Füllmassen: 1. Guttaperchapräparate, 2. Zinkoxysulfatzemente (künstliches Dentin), 3. Heilzemente.

b) Präparate für Dauerfüllungen: 4. Zinkoxyphosphatzemente, 5. transparente Zemente (Silicatzemente), 6. Porzellanfüllung.

II. Füllungsmaterialien metallischer Art. 7. Gold, 8. Amalgame.

1. Guttaperchapräparate. Es ist Zweck der provisorischen Füllungsmaterialien — wie bereits durch die Bezeichnung zum Ausdruck kommt —, einen zeitweisen Verschluß der Cavität des Zahnes herbeizuführen. Aus der Verwendungsweise dieser Präparate ergibt sich ohne weiteres die Forderung einer nicht allzu großen Härte; denn der Zahnarzt muß in der Lage sein, die Füllung ohne besonders große Mühe entfernen zu können. Für diesen Zweck verwendet man reine weiße oder auch rosa gefärbte Guttapercha (Bd. VI, 522). Unter der Bezeichnung „HILLS stopping" ist ein Präparat im Handel, das durch Zusammenkneten von reiner weißer Guttapercha mit Kieselsäure und Silicaten, wie Feldspatpulver, hergestellt wird. Ähnliche Guttaperchafüllmassen enthalten Zinkoxyd, ev. noch ein Medikament oder Desinfektionsmittel beigemengt, wenn gleichzeitig noch ein besonderer Heileffekt mit der provisorischen Füllung verbunden werden soll.

2. Zinkoxysulfatzemente, auch FLETCHERS künstliches Dentin genannt, bestehen aus 2 Komponenten, durch deren Vermischen die eigentliche Füllung hergestellt wird. Das Pulver ist eine Mischung von Zinkoxyd mit entwässertem Zinksulfat, während die Flüssigkeit, mit der das Pulver zu einer Pasta angerührt wird, meistens eine mit Alkohol oder auch Glycerin versetzte Dextrin- oder Gummiarabicum-Lösung darstellt, die der Haltbarkeit wegen eine geringe Menge Phenol enthält. Es gibt eine große Zahl derartiger Kompositionen unter den verschiedensten Namen, die zwar die gleichen Stoffe, also Zinkoxyd und Zinksulfat, enthalten, bei denen jedoch das Verhältnis dieser Zinkverbindungen stark verschieden ist. In der Literatur findet sich z. B. folgende Vorschrift angegeben: Pulver: 15 *g* Mastix pulv. 200 *g* Zinkoxyd geglüht, 24 *g* Zinksulfat frisch entwässert. Flüssigkeit: 50 *g* Gummi arabicum, 130 *g* Wasser, 20 *g* Alkohol, 2 Tropfen acid. carbol. liquefact.

Beim Vermengen des Pulvers mit der Flüssigkeit soll ein chemischer Vorgang eintreten und Zinkoxysulfat entstehen: $ZnO + ZnSO_4 + H_2O = (ZnOH)_2SO_4$. Falls es sich wirklich um eine chemische Verbindung und nicht um Adsorptionsverbindungen handelt, so ist ohne weiteres nicht festzustellen, welches von den verschiedenen möglichen basischen Zinksalzen beim Abbindungsvorgang des Zementes entsteht, da einmal die fabrikatorische Herstellung dieser Präparate sich nicht allgemein auf ein bestimmtes Mischungsverhältnis erstreckt und zweitens beim Anrühren der Füllung die Flüssigkeitsmenge ganz verschieden ist. Das beigefügte Gummi arabicum soll das Zusammenhalten der angerührten Füllung verstärken und weiterhin ihr eine gewisse Klebkraft verleihen.

In neuerer Zeit sind einige provisorische Zemente im Handel, die — wie die richtigen Bauzemente (s. Bd. VII, 677) — hydraulische Eigenschaften besitzen, mit anderen Worten, unter Speichel erhärten. Während man bei der Art der obigen Präparate den Speichelzutritt beim Legen des Zementes sorgfältig abhalten muß, um die Abbindung nicht zu stören, ist eine gründliche Austrocknung der Cavität bei diesen Präparaten nicht erforderlich. Sie enthalten z. B. Calcium- und Magnesiumverbindungen, durch die den betreffenden Zementen hydraulische Eigenschaften vermittelt werden können.

3. *Heilzemente.* Soll ferner gleichzeitig mit der Füllung irgend ein Heilzweck verbunden sein, so setzt man das betreffende Mittel meist dem Zementpulver hinzu. So verwendet man z. B. Thymol, Jodoform, Chlorphenol (der Flüssigkeit beigegeben) für diese Zwecke.

4. *Zinkphosphatzemente.* Der Vorläufer des Phosphatzementes war der Zinkoxychloridzement, der aus Zinkoxyd und einer *konz.* Lösung von Zinkchlorid bestand. Durch Vermengen beider entstand eine plastische Masse, die nach kurzer Zeit unter Bildung von Zinkoxychlorid zu einer harten Masse erstarrte. Man gibt einige Tropfen der Lösung auf die Anrührfläche und verrührt die Flüssigkeit mit Zinkoxyd, bis eine plastische Masse entsteht. Die Quanten sind also dem Hersteller der eigentlichen Füllung völlig überlassen, und je nachdem dieser viel oder wenig Zinkoxyd verarbeitet, wird er eine Füllung von anderer Zusammensetzung und damit auch anderen Eigenschaften erhalten.

In der Zahnheilkunde ist man von diesen Präparaten abgekommen, da man die ätzende Wirkung des Zinkchlorides gar bald erkannt hatte. Man wählte an Stelle der Zinkchloridlösung Phosphorsäure, u. zw. gebrauchte man anfangs die glasige Phosphorsäure (ein Gemisch von Meta- und Pyrophosphorsäure, Bd. VIII, 376), während man später zur Herstellung der Zementflüssigkeit vielfach von der Orthosäure ausging.

Was nun den Abbindungsvorgang der Zinkphosphatzemente allgemein betrifft, so wird dieser zunächst in einem Neutralisationsvorgange bestehen. Das Zinkoxyd wird sich in Phosphat verwandeln, wobei Wasser gebildet wird. Betrachtet man z. B. die Einwirkung von Orthophosphorsäure auf Zinkoxyd, so wird sich zunächst ein saures Salz bilden, das mit weiterem Zinkoxyd unter Wasserabspaltung das tertiäre Phosphat, das Neutralsalz, entstehen lassen wird.

Mit der Metaphosphorsäure, die wohl meistens in polymerer Form vorliegen wird, würde sich unter Wasserabspaltung das Zinkmetaphosphat, $Zn_2(PO_3)_4$, bilden. Enthält nun die Zementflüssigkeit außerdem noch Pyrophosphat und das Pulver außer Zinkoxyd noch andere Stoffe, wie Tonerde, Silicate, so wird der Reaktionsvorgang neben der Hauptreaktion mancherlei Nebenreaktionen aufweisen.

Neben diesem chemischen Teil des Abbindungsvorganges tritt aber noch ein physikalischer Vorgang auf, indem die entstandenen Reaktionsprodukte eine feste Lösung miteinander bilden. Dies ist der eigentliche Erhärtungsvorgang der Füllung. Daraus folgt, das die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit einer angerührten Füllung nicht nur von der chemischen Natur der verwendeten Stoffe, sondern auch von den Quantitäten an Pulver und Flüssigkeit abhängen müssen. Ist z. B. Pulver im Überschuß der chemischen Reaktion vorhanden, so wird es von der erhärtenden Füllung eingeschlossen und veranlaßt eine geringe mechanische Widerstandsfähigkeit. Ein Säureüberschuß wird durch die Spültätigkeit des Speichels herausgewaschen, Zerstörung der Füllung ist die Folge.

Aber auch die Art des Anrührens des Zements kann bei Einhaltung des günstigsten Mischungsverhältnisses zu verschieden zusammengesetzten Füllungen führen. Wird das Pulver schnell, d. h. oberflächlich, mit der Säure vermischt, so können Mengen unverbrauchten Pulvers durch die eintretende feste Lösung eingeschlossen werden. Im Zusammenhange hiermit dürfte die Tatsache stehen, daß

schnell abbindende Zemente oder solche Füllungen, die durch oberflächliches Anrühren hergestellt worden sind, eine geringe Haltbarkeit aufweisen. Auch die Korngröße des Pulvers wird auf den Verlauf des Abbindungsvorganges von Einfluß sein.

Die Hauptforderungen, die man an einen guten Zinkphosphatzement stellen muß, sind folgende:

1. leichte Verarbeitung,
2. keine zu schnelle oder zu langsame Erhärtung,
3. keine hohe Reaktionstemperatur,
4. möglichst hohe chemische Widerstandsfähigkeit,
5. hohe mechanische Widerstandsfähigkeit,
6. hohe Dichte,
7. keine Reizwirkung,
8. keine Verfärbung des Zahnes,
9. Volumbeständigkeit (Randschluß),
10. Farbbeständigkeit.

Die Erhärtungszeit eines Zementes wird, abgesehen von der chemischen Natur des Reaktionsgemisches, abhängen von der Korngröße des Pulvers, von der Konzentration der Säure und von der Temperatur. Je höher die Konzentration der Säure ist, desto langsamer geht nach den praktischen Erfahrungen der Abbindungsvorgang vor sich. Aber auch die Temperatur der Säure ist von großem Einfluß. Eine bekannte Erscheinung, die jeder Zahnarzt beobachtet, ist die, daß im Sommer die Zemente allgemein schneller abbinden als im Winter.

Der Abbindungsvorgang der Zinkphosphatzemente verläuft exotherm, d. h. es wird Wärme nach außen abgegeben. Bringt man eine hergestellte Füllung in die Cavität des Zahnes, deren Temperatur nach R. RICHTER durchschnittlich 1^0 unter Mundtemperatur, also 36^0, beträgt, so kann eine wesentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten; denn nach VAN T'HOFF verläuft diese nicht proportional der Temperatur, sondern kann schon bei geringer Temperaturerhöhung einen mehrfachen Wert annehmen. Hierauf müssen die Fabrikanten bei der Herstellung der Zahnzemente Rücksicht nehmen und — falls die Abbindung zu stürmisch verläuft — durch Zusatz von Neutralsalzen oder auch von etwas Glycerin zur Flüssigkeit die Reaktionsfähigkeit herabdrücken. Durch Neutralsalze wird die Säurewirkung schwach dissoziierter Säuren herabgedrückt, da die Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen — diese bedingt ja die Säurewirkung — durch Zufügen des Neutralsalzes mit dem gleichen Säurerestion abnehmen muß; das bestehende Gleichgewicht wird durch das Übergewicht an Säurerestion gestört. Durch Glycerinzusatz entsteht Glycerinphosphorsäure, die schwächer dissoziiert ist als Phosphorsäure.

Im Zusammenhange mit der mechanischen Widerstandsfähigkeit und der Farbbeständigkeit der Füllung steht deren Dichtigkeit. Diese ist nicht nur von der Art der entstandenen Reaktionsprodukte abhängig, sondern wird auch von der Art der Behandlung der Füllung beim Einbringen in die Cavität des Zahnes beeinflußt. Geschieht letzteres unter stetigem Druck, so wird der Zusammenhalt größer sein müssen, als wenn jede Druckwirkung ausgeschaltet ist. Das Kondensieren der Füllung ist für deren Haltbarkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Die Zemente allgemein haben die Fähigkeit, Farbstoffe aufzusaugen. Diese Adsorptionskraft ist von der Oberflächenbeschaffenheit der Füllung abhängig. Legt man z. B eine erhärtete Zinkphosphatfüllung in eine Methylviolettlösung, so wird die Oberfläche nach einiger Zeit stark verfärbt sein. Ist die Füllung genügend dicht, so wird der Farbstoff nicht tiefer eindringen und nur die Oberfläche verfärben. Je rauher diese ist, desto leichter kann Adsorption stattfinden. Da im Munde durch Fruchtfarbstoffe (Heidelbeeren) eine solche wohl möglich ist, sucht man durch Polieren die Oberfläche möglichst klein zu gestalten, um einer Adsorption vorzubeugen.

Neben diesen physikalischen Verfärbungen kennen wir auch solche, die durch chemische Reaktionen (Eisengehalt der Füllung) bedingt sind. Es ist selbstverständlich, daß die Zinkphosphatzemente keine Stoffe enthalten dürfen, die durch Diffusion auf die in der Nähe der Füllung befindliche Pulpa reizend einwirken können. Was die schädliche Wirkung der Phosphorsäure betrifft, so sind die Ansichten hierüber geteilt. Bei den Zinkphosphatzementen ist jedenfalls eine solche nicht zu befürchten.

Wie die mikroskopischen Untersuchungen ergeben haben, dringt die durch den Stopferdruck in die Dentinkanälchen gepreßte Säure, die ja schon in ihrer Wirkung erheblich abgestumpft ist, nicht sehr tief ein. Ein teilweises Eindringen ist aber für den Halt der Füllung wichtig; denn durch Wechselwirkung mit dem Dentin entsteht eine Kittsubstanz, die die Haftintensität der Füllung bedingt (für Zinkphosphatzemente gültig). Auch solche Stoffe, die durch leichtes Diffusionsvermögen Verfärbung des Zahnes herbeiführen können, müssen bei der Fabrikation der Zemente ausgeschaltet werden.

Ganz besondere Sorgfalt ist auf die Volumbeständigkeit der Zemente zu legen. Sie sollten sich weder ausdehnen noch zusammenziehen, da im ersten Falle bei dünner Cavitätenwand ein Sprengen derselben herbeigeführt werden kann, im anderen Falle dagegen capillare Zwischenräume zwischen Cavitätenwand und Füllung entstehen, durch die der Speichel eingesogen wird. Nicht nur eine Unterspülung der Füllung wird eintreten können, sondern auch die Entstehung sekundärer Caries wird begünstigt. Die Füllung soll so beschaffen sein, daß sie guten Randschluß bewahrt, d. h. sich lückenlos der Cavitätenwandung anlegt.

Prüft man die vielen Präparate auf ihre Eigenschaften, so wird man keinen einzigen Idealzinkphosphatzement unter ihnen finden. Die Hauptursache liegt in dem chemischen Aufbau; denn die Komponenten Zinkoxyd und Phosphorsäure liefern keine Füllung, die eine absolute chemische Widerstandsfähigkeit gewährleistet. Hinzu kommt, daß der ständig wirkende Kauakt, die Spültätigkeit des Speichels, die im Munde sich bildenden und durch die Nahrungsaufnahme in den Mund kommenden Säuren mit dazu beitragen, daß die Haltbarkeit einer Füllung beeinträchtigt wird.

Hinsichtlich der Fabrikation des Pulvers ist noch zu erwähnen, daß das Zinkoxyd gut geglüht werden muß, um stets beigemengtes Zinkcarbonat in Oxyd zu verwandeln. Geschieht dies nicht, so entwickelt das fertige Präparat beim Anrühren mit der Säure Kohlensäure, die zur inneren Porenbildung Veranlassung gibt. Am besten verrührt man zunächst das Zinkoxyd mit verdünnter Salpetersäure zu einem Brei, läßt diesen gut trocknen und glüht dann die Masse tüchtig durch. Hierdurch erreicht man ein kohlensäurefreies Produkt, und man verändert gleichzeitig die Eigenschaften des Zinkoxyds, das körnig und dichter wird. In einer Kugelmühle wird das Brennprodukt mit den Beimengungen trocken auf das feinste vermahlen. Nach dem Sieben wird das Pulver in Flaschen, vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt.

In Rücksicht auf die verschiedenen Farben der Zähne stellt man die Zemente in verschiedenen Tönungen her, von denen folgende Bezeichnungen üblich sind:
1. Weiß, 2. hellgelb, 3. gelb, 4. dunkelgelb, 5. hellperlgrau, 6. perlgrau, 7. gelbgrau, 8. grüngrau.

Zum Färben der Zinkphosphatzemente verwendet man Erdfarben, wie Ocker, Braunstein, Eisenoxyd, ferner Graphit. Besser wäre die Verwendung echter Farben an Stelle der Erdfarben, also z. B. Platinmohr für Grau, Silberoxyd für Gelb, Kobaltblau u. s. w., da hierdurch die Farbbeständigkeit des Zementes erhöht wird. Bei den Zinkphosphatzementen ist der schädliche Einfluß der Erdfarben jedoch nicht so groß wie bei den transparenten Zementen.

5. Transparente Zemente. Wie schon die Bezeichnung erkennen läßt, sollte bei diesen Zementen das tote, kalkige Aussehen der Zinkphosphatzemente vermieden und eine möglichst sorgfältige Anpassung an die Transparenz des lebenden Zahnes erreicht werden. Der erste, der sich mit diesem Problem beschäftigte, war ASCHER, der auch als erster ein derartiges Präparat in den Handel brachte. Es war selbstverständlich, daß zur Erfüllung der obigen Forderung die Zinkoxydbasis verlassen und ein anderer Weg zum Aufbau derartiger Präparate beschritten werden mußte. Gleichzeitig sollte eine größere chemische und mechanische Festigkeit erlangt werden. Für diesen Zweck eignen sich die Verbindungen des Aluminiums, Berylliums, Ceriums und Calciums mit Kieselsäure, die die Grundsubstanz derartiger Präparate bi den

Diese Stoffe, die teils durch Fällung, teils durch Schmelzen erhalten werden, bilden mit anderen Beimengungen in feinster Verteilung das Zementpulver. Auch Fluorverbindungen findet man in einigen dieser Präparate, woraus man schließen muß, daß zum leichteren Schmelzen der Masse Flußspat zugefügt worden ist. Infolge des Gehalts an Kieselsäure bezeichnet man diese Präparate auch als Silicatzemente.

Die Flüssigkeit besteht aus Orthophosphorsäure oder einem Gemisch dieser mit Metaphosphorsäure, das gleichzeitig Aluminiumhydroxyd oder Zinkoxyd bzw. -phosphat gelöst enthalten kann.

Aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann man wohl folgern, daß auch hier der Abbindungs- bzw. Erhärtungsvorgang auf dem Zustandekommen einer festen Lösung beruht, die durch ein kolloides Zwischenstadium (kolloidale Kieselsäure) charakterisiert ist.

Für die Silicatzemente gelten die gleichen Forderungen wie für die Zinkphosphatzemente; es kommt noch hinzu die Forderung der Transparenz.

Nach O. RUFF, C. FRIEDRICH, E. ASCHER (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 1081) ist nachstehend die Zusammensetzung in Prozenten von I. Kupferzement, II. Fixodontzement, III. Solilazement, IV. Syntrexzement von DE TVEY, Berlin, V. ASCHER-Zement von ASCHER, Berlin, wiedergegeben.

Material	Pulver										Flüssigkeit	
	ZnO	MgO	CaO	Al_2O_3 (+ BeO + + Fe_2O_3)	SiO_2	CaF_2	P_2O_5	Bi_2O_3	CuJ	Farbzusätze[4]	Zn	H_3PO_4
I.	90,1	4,6	–	–	–	0,4	–	3,2	1,7	–	–	63,7
II.	85,7	4,3	–	–	–	2,0	Spur	3,3	–	4,7	0,8	62,3
III.	27,1	–	0,2	39,2[1]	15,6	7,9	0,5	8,8	–	0,7	8,6	61,1
IV.	–	0,2	2,6	52,4[2]	29,7	9,0	3,4	–	–	2,7	7,8	45,5
V.	–	–	15,7	56,3[3]	23,9	–	1,2	–	–	2,9	5,7	55,9

[1] Enthält neben Al_2O_3 geringe Mengen von BeO und Fe_2O_3. – [2] Enthält etwa 13% Al_2O_3 und etwa 39% BeO. – [3] Enthält etwa 14% Al_2O_3 und etwa 42% BeO. – [4] Menge der Farbzusätze aus der Differenz zu 100% errechnet.

I, II sind als Phosphatzemente, III als Phosphatsilicatzement, IV, V als Silicatzemente zu bezeichnen. Die Zusätze von CuJ bzw. Bi_2O_3 bei I—III dienen nur als Desinfizienten. Die Flüssigkeiten enthalten H_3PO_4 bzw. saures Zinkphosphat.

„Silicatzementverfärbung". Jedem Verbraucher ist bekannt, daß mitunter diese Füllungen nach Verlauf eines größeren Zeitraumes im Munde gelblichgrau, also mißfarben, werden. Man suchte diesen Übelstand auf Beimengungen vom Anrührspatel (Nickel, Neusilber) zurückzuführen und verwandte daher solche aus Knochen, Tantal oder Achat. In vielen Fällen trat Besserung in dem Verhalten der Füllungen auf, aber ganz wollten die Klagen nicht verschwinden. Es gab also nur zwei Möglichkeiten. Entweder haben diese Präparate die Eigenschaft, Farbstoffe zu adsorbieren, oder sie enthalten selbst Stoffe, die gefärbte Verbindungen einzugehen vermögen. Was das erste Moment betrifft, so ist bei einigen Silicatzementen eine starke Adsorptionsfähigkeit vorhanden. Aber auch die zweite Bedingung trifft mitunter zu. Werden z. B. zum Färben der Silicatpulver nicht echte Farben verwendet, so kann schon die geringste Änderung des bestehenden Farbtones unangenehm bemerkbar werden, da die Zementmasse transparent und damit viel empfindlicher in der Farbe ist. Aber auch unreine Materialien können die Ursache der Verfärbung bilden. Als besonders schädlich ist die Gegenwart von Eisenverbindungen zu bezeichnen, die leicht zur späteren Verfärbung Veranlassung geben. Besonders sei auf die bei Silicatzementen häufig beobachtete Pulpenschädigung hingewiesen. Diese ist wohl auf die Al-Verbindungen der Phosphorsäure und ihre sauren Salze zurückzuführen. Daß bei den Zinkphosphatzementen Pulpenschädigungen nicht so häufig beobachtet werden, glauben REBEL (Dtsch. Mon. f. Zahnheilk. **40**, 757 [1922]; **41**, 298 [1923]) und WUSTROW (Zahnärztl. Rundschau **1921**, Nr. 28) auf den Gehalt an Metaphosphorsäure der Zinkzemente zurückzuführen. Diese Säure wirkt eiweißfällend, wodurch der Übertritt in das Dentin verhindert wird. Man könnte aber auch die physikalische Struktur der Zementpulver verantwortlich machen. Vergleicht man Zinkzementpulver mit dem des Silicatzementes, so lassen diese sich in ihrer Kornbeschaffenheit mit Mehl und Sand vergleichen, von denen das erstere Flüssigkeit aufsaugt, der Sand dagegen hindurchläßt. Das Silicatzementpulver ist dem Sand vergleichbar und wird also beim Legen der Füllung die Säure durch den Stopferdruck leichter durch die körnigen Bestandteile treten lassen als das mehlartige Zinkzementpulver. Daß natürlich das *spez. Gew.* der Säure, ihr Konzentrationsgrad und ihre Zusammensetzung gleichfalls von Einfluß sind, ist selbstverständlich. Es ist daher geboten, keine Silicatfüllung ohne abdichtende Unterlage (Zinkzement, Lacke) zu legen.

Von neueren Arbeiten über Prüfung der Eigenschaften der Silicatzemente seien die von DIECK, PASCHKE und WEIKART (s. Literatur) erwähnt.

6. Porzellanfüllung. Der Gedanke, defekte Zähne mit Glas oder Porzellan zu füllen, reicht wohl bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts zurück. Die vielen verschiedenen Versuche, die Defekte der Vorderzähne durch eine möglichst zahnähnliche Substanz auszufüllen, lassen erkennen, wie wünschenswert eine brauchbare Methode ist und wie schwierig eine solche zu finden war, die allen Anforderungen gerecht wird.

Das Prinzip der Porzellanfüllung ist kurz folgendes: Von der Cavität wird mittels Gold- oder Platinfolie je nach *Schmelzp.* der keramischen Masse ein Abdruck genommen, der in Einbettungsmasse eingebettet zur Aufnahme der mit Wasser oder auch Alkohol angerührten keramischen Masse dient. Das Brennen dieser geschieht im elektrischen Ofen bei 1000—1200°, je nachdem die Masse höher oder tiefer schmilzt. Die so erhaltene Füllung wird dann mittels eines Zinkphosphatzements in die Cavität eingekittet. Bemerkt soll werden, daß es sich bei diesen keramischen Massen nicht um wirkliches Porzellan handelt, sondern daß diese Präparate schwer schmelzbare opake Glasflüsse darstellen, die aus Feldspat unter Zusatz von Alkali- und Calciumcarbonaten, Borax und Kieselsäure gewonnen werden. Einige Massen enthalten nach BRILLS Untersuchungen geringe Mengen Kaolin. Auch diese Präparate werden in den verschiedensten Farbtönen geliefert. Durch zu hohes Brennen wird die Farbe dieser Massen verändert. Da die sog. Porzellanfüllungen Glasflüsse darstellen, so ist daran zu denken, daß beim ungleichmäßigen Abkühlen Spannungen im Fluß hervorgerufen werden können, die bei Temperaturwechsel — kalte und warme Speisen — Lockerung bzw. Zerspringen der Füllung bedingen können.

Aber auch echte Porzellanfüllungen hat man dadurch gewonnen, daß man aus Stäben der Cavität angepaßte Porzellanstückchen geschnitten hat, die mit Zement eingekittet werden. Es gehören hierher die Arbeiten von SACHS und GUTTMANN, von denen der letztere besonders die Porzellanschliffüllung ausgebaut hat.

7. Gold. Das Gold nimmt unter den Füllungsmaterialien hinsichtlich seiner Widerstandsfähigkeit und Farbbeständigkeit die erste Stelle ein. Bereits im Anfang des 18. Jahrhunderts findet man Versuche, neben Blei und Zinn in Folienform auch Gold zum Füllen der Zähne zu verwenden. Die englische zahnärztliche Schule, vertreten durch ROBINSON, JOHN TOMES und TAFT, baute die nonkohäsive Füllmethode aus, bei der es vor allem darauf ankommt, das nachfolgende Goldblättchen mit dem bereits in der Cavität befindlichen genügend fest zu verankern (s. Literatur). Durch Verwendung in Faserform krystallisierten Goldes, wie solches durch Reduktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammonium oder auch durch elektrolytische Abscheidung unter bestimmten Bedingungen zu erhalten ist, suchte man die Verankerung der Goldteilchen besonders intensiv zu gestalten. Durch den Amerikaner R. ARTHUR wurde die kohäsive Füllmethode eingeführt, die auf der leichten Schweißbarkeit des Goldes basiert (WALKHOFF, s. Literatur). Während bei manchen Metallen die Schweißtemperatur dem *Schmelzp.* so nahe liegt, daß eine Schweißung praktisch unausführbar ist, läßt sich Gold bereits bei gewöhnlicher Temperatur schweißen, wenn seine Oberfläche vollkommen rein ist. Das Gold muß „kohäsiv“ sein, d. h. die Eigenschaften hoher Duktilität aufweisen. Durch längeres Liegen an der Luft verliert das Gold seine Schweißbarkeit infolge von Adsorption gasförmiger Stoffe, von denen vor allem die Kohlensäure zu nennen ist. Durch Glühen kann man den kohäsiven Zustand wieder herstellen. Die Verankerung der Goldteilchen beim Herstellen einer Füllung erfolgt also durch Druck unter der Voraussetzung, daß kohäsives Gold vorliegt. Um sicher zu gehen, wird der Hersteller der Füllung jedes Blättchen vor dem Schweißen in einer Spiritusflamme kurz ausglühen.

Hinsichtlich der Herstellung der Goldfolie (Blattgold) sei auf Bd. II, 39 verwiesen. Die in der Fülltechnik vielfach verwendeten Goldzylinder werden aus Blattgold hergestellt. Man schichtet dieses zwischen Strohpapier, das man veraschen läßt. Auf diese Weise erhält man schraffiertes Gold, das in Zylinderform gerollt und in entsprechender Größe geschnitten wird. Auch aus durchlöcherten Goldblättchen

werden Zylinder hergestellt, die bei der nonkohäsiven Füllmethode die Verankerung durch Ineinanderschieben erleichtern sollen. Ferner werden durch Gießen Goldfüllungen von Seiten des Zahnarztes ausgeführt; doch ist dies eine rein zahnärztliche Technik, auf die nicht eingegangen werden kann.

8. *Die Amalgame.* Die in der Zahnheilkunde als Füllungsmaterial gebräuchlichen Amalgame lassen sich in folgende Gruppen einteilen: Unedle und edle Amalgame. Zur ersten Klasse gehört das Kupferamalgam, während zu Edelamalgamen das Silber-, Gold- und Gold-Platin-Amalgam zu rechnen ist. Früher benutzte man für zahnärztliche Zwecke Zinn-Cadmium-Amalgame, die man jedoch bald wegen ihrer starken Kontraktion aufgab. Bei dieser Gruppe von Füllungsmaterialien handelt es sich wie bei den Zementen um solche, die vom Verbraucher erst hergestellt werden müssen; denn der Fabrikant liefert nur die Metallfeilung, die der Zahnarzt mit Quecksilber zur plastischen Füllung verarbeitet. In der Zahnheilkunde hat sich sonderbarerweise die Gewohnheit eingebürgert, auch die noch nicht mit Quecksilber behandelte Metallfeilung als Amalgam zu bezeichnen. Das einzige wirkliche Amalgam, das der Zahnarzt geliefert erhält, ist das Kupferamalgam. Es kommt in kleinen Stücken von rhomboider Form in den Handel und muß vor seiner Verarbeitung in einem hierzu geeigneten Metallöffelchen erwärmt werden. Den Grad der genügenden Erwärmung kann man an der Menge des heraustretenden Quecksilbers bei einiger Übung schätzen. Man knetet dann tüchtig durch und erhält auf diese Weise ein plastisches Material, das, in die Cavität eingeführt, nach einiger Zeit sehr hart wird. Nach FENCHELS Analysen soll ein gutes Kupferamalgam aus 35,3% Kupfer und 64,7% Quecksilber bestehen.

Über Darstellung des Kupferamalgams s. Bd. VIII, 620.

Die Untersuchungen von Kupferamalgamen hat ergeben, daß diese als fertige Füllung im erhärteten Zustande stets freies Quecksilber enthalten, so daß unter Umständen von deren Oberfläche schädlicher Quecksilberdampf abgegeben werden kann. Kupferamalgam ist von großer Härte, kontrahiert sich nicht, zeigt aber chemisch geringere Widerstandsfähigkeit. Es korrodiert bei Speichelzutritt, und die Korrosionsprodukte verfärben den Zahn. Es dient infolge seiner schwarzbraunen Farbe nur für Molarenfüllungen.

Die Silberamalgame. Die Basis der Silberamalgame, wie überhaupt der Edelamalgame, bildet eine Legierung von Silber und Zinn, die unter anderem noch geringe Mengen anderer Metalle enthalten kann. Bei der Herstellung wird zunächst im Graphittiegel das Silber geschmolzen, dann werden die anderen Beimengungen in diesem aufgelöst, und schließlich wird das Zinn — am besten in Papier gewickelt, um Oxydationen zu vermeiden — hinzugefügt (vgl. auch Bd. VIII, 621). Die erkaltete Schmelze wird gefeilt oder gehobelt und kommt in dieser Form unter der falschen Bezeichnung „Amalgam" in den Handel. Der Verbraucher verarbeitet diese Feilung mit Quecksilber in einem kleinen Mörser und erhält auf diese Weise eine plastische Masse, die nach einiger Zeit eine große Härte aufweist. Der Silbergehalt der verschiedenen Präparate ist sehr schwankend; man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß der Silbergehalt sich meist in den Grenzen von 50—65% bewegt.

FENCHEL schlägt zur leichteren Amalgamierung und damit schnelleren Erreichung des Gleichgewichtszustandes ein Voramalgamieren der Feilspäne seitens des Fabrikanten vor. Auch die Verarbeitung der Amalgame durch den Zahnarzt sollte aus eben dem gleichen Grunde mit erwärmten Instrumenten erfolgen, nachdem zuvor die Herstellung des Amalgams gleichfalls im erwärmten Mörser stattgefunden hat.

Daß eine gewisse Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich ist, geht aus der einfachen Überlegung hervor, daß die Metallspäne sich zunächst nur unvollkommen mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigen. Es wird ein Gemisch

von Metallspänen, Amalgam konzentriert und Amalgam stark verdünnt vorhanden sein. Durch Diffusion muß ein Konzentrationsaustausch (ev. Bildung chemischer Verbindungen) eintreten, vorher wird das System nicht zur Ruhe kommen.

Nach dem Zustandsdiagramm von MURPHI (*Journ. Inst. Metals* **35**, 107 [1926]) besteht zwischen *Ag* und *Sn* bei 73% *Ag* eine chemische Verbindung von der Zusammensetzung Ag_3Sn. Alle Legierungen von 73 bis etwa 50% *Ag*, entsprechend der Zusammensetzung der Silber-Zinn-Legierung für Amalgame, werden demnach aus der chemischen Verbindung Ag_3Sn und Eutektikum (chemische Verbindung plus Zinn) bestehen, d. h. also in der Legierung sind diese 2 Phasen zu erkennen. Je mehr die Zusammensetzung sich nach der Konzentration der chemischen Verbindung verschiebt, desto reicher wird die Zusammensetzung an Ag_3Sn, und das Eutektikum tritt mehr und mehr in seiner Menge zurück. Wird nun eine solche feingesiebte Legierung mit Quecksilber zusammengebracht, also zum Amalgam verarbeitet, so wird zunächst das Eutektikum aufgespalten. Es entsteht ein *Sn-Hg*-Mischkrystall von der Zusammensetzung $8\,Sn + 1\,Hg$. Auch die chemische Verbindung wird schließlich gespalten, es kommt zu einer solchen zwischen *Ag* und *Hg* von der Zusammensetzung Ag_3Hg_4, und gleichzeitig entsteht der *Sn-Hg*-Mischkrystall. In der abgebundenen Amalgamfüllung wären demnach bei richtiger Quecksilbermenge unverändertes Ag_3Sn, Ag_3Hg_4 und Mischkrystall $8\,Sn + 1\,Hg$ vorhanden.

Allgemein wird ein Quecksilberüberschuß Expansion und ein Zuwenig an Quecksilber Kontraktion einer Füllung verursachen, doch sei besonders betont, daß auch der Silbergehalt und die dem Silber beigemengten geringen Bestandteile anderer Metalle auf das Volumen von Einfluß sein können.

Was die Quecksilberaufnahme der Feilung betrifft, so ist diese von dem Zustand abhängig, in dem die Feilung sich befindet. Eine frisch hergestellte Feilung nimmt schneller Quecksilber auf als eine gelagerte. Die Ursache dieses Verhaltens sieht L. STERNER-RAINER (s. Literatur) in einer allmählichen Aufhebung der Spannungszustände und der Gleichrichtung der Krystallite, die durch den Schneide- bzw. Feilvorgang hervorgerufen worden sind. In die gleichgerichteten Krystallite kann Quecksilber schneller eindringen, als wenn die Krystallite regellos gelagert sind.

Das Potential der Edelamalgame ist das des Zinns, ist also unedel. Bei Korrosionsvorgängen wird Zinn in Lösung gehen, wodurch der Quecksilbergehalt anwächst, der nunmehr ungünstig auf die Haltbarkeit der Füllung einwirkt. Berührung einer Amalgamfüllung mit Gold ist zu vermeiden. Das bei Speichelzutritt sich bildende galvanische Element läßt Zinn in Lösung gehen, das durch den Spülakt des Speichels hinweggespült wird. Im Laufe der Zeit verarmt die Füllung stark an Zinn, das freiwerdende Quecksilber greift unter Bildung von Goldamalgam die Goldlegierung an und zerstört diese.

Von STOCK (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 663) ist auf die Gefährlichkeit des Quecksilbers hingewiesen und der Schluß gezogen worden, daß auch die in der Zahnheilkunde gebräuchlichen Amalgame als Gefahrenquelle anzusehen seien. Durch eingehende Versuche ist der Beweis erbracht worden, daß richtig zusammengesetzte Amalgame, die also frei von überschüssigem Quecksilber sind, eine Stunde nach ihrer Erhärtung keine schädlichen Quecksilbermengen abspalten. Anders verhalten sich dagegen solche Füllungen, die mit einem Überschuß an Quecksilber hergestellt wurden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das genaue Mischungsverhältnis von Feilung und Quecksilber genau festzulegen und dem Verbraucher bekanntzugeben. Dieser Forderung Rechnung tragend, sind in letzter Zeit dosierte Amalgame in den Handel gekommen, bei denen zu einer bestimmten Normalquantität an Feilung in besonderer Packung, z. B. Ampulle, das erforderliche Quantum an Quecksilber geliefert wird. Um ein Verspritzen von Quecksilber zu vermeiden, ist auch der Weg der Voramalgamierung beschritten worden. Das Quecksilber wird mit Feilung zu einer Paste verarbeitet. Diese wird in dosierter Form (Pastille) geliefert und mit

dem dazugehörigen Quantum Feilung (Tablettenform) von seiten des Zahnarztes zur Füllung verarbeitet.

Die Goldamalgame. Bei den Legierungen zur Herstellung der Goldamalgame bildet wiederum Silber-Zinn die Basis, der neben geringen Mengen Kupfer und zur Erhöhung der Farbbeständigkeit etwas Gold beigefügt ist. Der Gehalt an letzterem schwankt außerordentlich; während einige Fabrikate mehrere Prozente Gold enthalten, beträgt bei anderen der Gehalt unter 1 %. Da das Gold, in größerer Menge beigefügt, die Kontraktion des Amalgams erhöht, darf dieser Zusatz nur in beschränktem Maße Verwendung finden. Leider fehlen bisher noch quantitative Untersuchungen nach dieser Richtung hin.

Auch Platin ist in geringen Mengen zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit als Zusatz für Amalgame verwendet worden.

PRINZ gibt folgende Zusammensetzungen verschiedener Legierungen für Amalgame an:

Name	Gewichtsteile					
	Silber	Zinn	Kupfer	Zink	Gold	Platin
ASH & SONS Legierung	66,54	27,16	5,02	0,9	—	—
BLACKS „	68,5	25,5	—	1,00	5,00	—
FELLOWSHIP „	67,71	27,95	3,18	1,16	—	—
HERBSTS „	53,85	38,46	—	—	7,69	—
LORENZ' „	49,79	48,87	0,70	—	0,37	—
TONE DENTALLOY	65,91	27,13	5,21	1,52	—	—
WITZELS Legierung	53,00	40,00	5,00	—	2,00	—

Eine weitere Zusammenstellung von 13 typischen Zahngoldlegierungen findet sich in W. H. SWANGER: Analysen von Zahngoldlegierungen, Departement of commerce, Scientific papers of the bureau of standards **1926**, Nr. 532, Washington.

Literatur: Zemente: APFFELSTÄDT, Die neuen sog. Porzellanzemente. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1904**, 548, **1906**, 1031. — W. und D. ASCH, Wie müssen Silicatzemente beschaffen sein u. s. w. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1908**, 214; Die Silicate. Berlin 1911. — ASCHER, Künstlicher Zahnschmelz. Arch. f. Zahnheilkunde **1903**, 1. — DIECK, Über methodische Prüfung der Silicatzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilkunde **1922**, H. 8, 10. — GYSI, Die neuen Silicatzemente. Schweizer Vierteljahrsheft f. Zahnheilkunde **1905**, H. 3. — IDOLSKI, Ist die Haftintensität der Zinkphosphatzemente auf die Bildung eines chemischen Zwischenkörpers zurückzuführen. Dissertation, Berlin 1921. — A. KAISER, Silicatzement. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1907**, 750. — KLEINSORGE, Zur Verarbeitung der Silicatzemente. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1907**, 41. — M. KULKA, ASCHERS künstlicher Zahnschmelz. Österreich.-Ung. Vierteljahrsschrift f. Zahnheilkunde **1905**, Nr. 3; Das Absterben von Pulpen unter Füllungen. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1906**, 801; Untersuchungen über die wichtigsten mechanischen und einige chemischen Eigenschaften der Silicat- und Zinkphosphatzemente. Österreich.-Ung. Vierteljahrsschrift f. Zahnheilkunde **1907**, H. 4. — MORGENSTERN, Untersuchungen der Silicat- und Zinnphosphatzemente u. s. w. Österreich.-Ung. Vierteljahrsschrift. f. Zahnheilkunde **1905**, H. 4. — PASCHKE, Über Silicatzemente. Zahnärztl. Rundschau **1927**, Nr. 42. — PRÖLL, Experimentelle Untersuchungen über die Ursache des Zahnpulpatodes unter Silicatzementen nebst theoretisch-praktischen Studien über Zemente und andere Zahnfüllungsmaterialien. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilkunde **1913**, 81. — SCHOENBECK, Beitrag zur Silicatzementverfärbung. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **17**, Nr. 39; Zur Frage der „Adhäsion" der Zahnzemente. Deutsche zahnärztl. Zeitung **16**, Nr. 32; Über die Verfärbung der Zementfüllungen. Deutsche zahnärztl. Zeitung **17**, Nr. 1; Zur Bewertung der Zinkphosphatzemente. Deutsche zahnärztl. Zeitung **18**, Nr. 22. — WEIKART, Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilkunde **1930**, H. 19, 1280 ff. — WEGE, Zur Frage betreffend die Ursache des Absterbens der Pulpa unter Silicatzementen. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1908**, 39. — Porzellanfüllung: C. FRITSCHE, Porzellanfüllungen. Berlin 1908. Die Schrift enthält einen ausführlichen Literaturnachweis. — Gold: WALKHOFF, Die physikalisch-technologischen Grundlagen der Blattgoldfüllung. Deutsche Zahnheilkunde, H. 36. Verlag Thieme, Leipzig. — Amalgame: FENCHEL, Amalgame, Untersuchungs-, Verarbeitungs- und Herstellungsmethoden; Sammlung MEUSSER, Abhandlungen aus dem Gebiete der klinischen Zahnheilkunde, H. 9. Verlag Meusser, Berlin 1920. Die Schrift enthält ein ausführliches Verzeichnis der wichtigsten Amalgamliteratur. — O. LOEBICH und L. NOWACK, Über Prüfungsmethoden. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1928**, Nr. 18, 19; Die metallographischen Untersuchungen von Amalgamen. Ebenda **1929**, Nr. 10, 17. — O. LOEBICH, Vergleichende Untersuchungen verschiedener Amalgame mit 67% Silber. Ebenda **1930**, Nr. 9. — GERTRUD SCHMIDT, Druckfestigkeit und Korrosionsuntersuchungen von Edelamalgamen. Deutsche zahnärztl. Wochenschr. **1930**, Nr. 12. — F. SCHÖNBECK, Amalgame. Fortschritte der Zahnheilkunde III, Lieferung 10 [1927]; Zur Amalgamfrage. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1928**, Nr. 4. — TH. STASSFURT und G. TAMMANN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **143**, 357 [1925]. — L. STERNER-RAINER, Edelmetallegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde. Berlin 1930. — G. TAMMANN

und OTTO DAHL, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **141**, 16. — WANNENMACHER, Ein Beitrag zur Amalgamfrage. Deutsche zahnärztl. Wochenschrift **1928**, Nr. 4. — WANNENMACHER, Untersuchungen über Zinn-Silber-Amalgame I. Ebenda **1929**, Nr. 8; II **1929**, Nr. 9, III **1930**, Nr. 13. — WITZEL, Das Füllen der Zähne mit Amalgam. 1889. *F. Schönbeck.*

Zaponfarbstoffe (*Ciba, I. G.*) dienen zum Anfärben von Zaponlack (Bd. VII, 257). Im Handel sind: Zapon-echtblau CGG, G, -echtgelb CGG, GR, -echtgrün B, -echtorange G, R, -echtrot CB, RN, -echtscharlach CG, CR, -echtschwarz M, -echtviolett CRR, CB, R, -schwarz G Pulver, L flüssig/87 104, X, 21 274. *Ristenpart.*

Zaponlacke s. Bd. VII, 257.

Zellhorn ist Celluloid, s. d. Bd. III, 120.

Zellstoff s. Holzzellstoffe, Bd. VI, 191.

Zement s. Mörtelstoffe, Bd. VII, 676.

Zentrifugen (Schleudern) dienen zum Trennen fester Stoffe von Flüssigkeiten und zum Trennen von Flüssigkeiten verschiedenen *spez. Gew.* Sie bestehen aus Trommeln, die mit großer Geschwindigkeit um ihre Achse kreisen, dem in das Innere eingefüllten, fließbaren Gut diese Drehgeschwindigkeit mitteilen und dadurch der Wirkung der Schleuderkraft aussetzen.

Man verwendet Schleudern mit gelochtem und ungelochtem Trommelmantel. — Ist die kreisende Schleudertrommel gelocht, mit Sieben oder Filterstoffen belegt, dann kommt eine abtropfende, filternde Wirkung zur Geltung. Ist die Trommel ungelocht, so handelt es sich um Vollmantelschleudern (sieblose Schleudern), in denen das Trennen genau wie beim Absetzen erfolgt, nur durch den Einfluß der Schleuderkraft mit größerer Beschleunigung. Die Grenzen für die Anwendbarkeit der Schleudern liegen zwischen den Gruppen Sand (4—0,4 *mm*), Mehl (0,5 bis 0,1 *mm*) und Schlamm (0,25—0,001 *mm*). Doch können auch gröbere Kolloide mehr oder weniger erfolgreich geschleudert werden. Die sieblosen Schlammschleudern wird man dort anwenden, wo die Teilchen so dicht auf dem Siebfilter liegen würden, daß ein genügend schneller Ablauf durch das Filter nicht mehr erreicht wird. Dies ist bei Körpergrößen unter etwa 0,25 *mm* der Fall. Gröbere können in Siebschleudern u. dgl. meistens genügend schnell getrennt werden. Je größer die Teilchen sind, umso leichter ist die Abscheidung, so daß nach oben hin Schwierigkeiten nicht bestehen. Viel schwieriger ist es, kleinere und kleinste Teilchen abzutrennen.

Die Schleudertrommel mit ihrer Achse stellt einen Kreisel dar (s. auch *Chem. Apparatur* **1932**, S. 70), der bei genügend schneller Umdrehung sich selbst aufrichtet bzw. mit großem Beharrungsvermögen sich um seine Schwerpunktachse als freie Achse dreht und daraus schwer zu verdrängen ist. Es muß deshalb die Möglichkeit bestehen, daß sich die Schleudertrommel in ihre Schwerpunktachse frei einstellen kann. Bei gut ausgewuchteter Trommel wird dies ohne weiteres die eigentliche Drehachse sein. Sind dann leicht bewegliche Flüssigkeiten zu schleudern, die sich in die Drehachse als paraboloidische Drehkörper einstellen, dann wird man das obere Halslager bei stehenden Schleudern mit festem Halslager ausstatten. Solche Schleudern fordern feste Fundamente, sind dann aber auch für Stoffe brauchbar, die sich beim Füllen der Schleudertrommel nur ungleichmäßig verteilen, infolge ihrer stark böschenden Ablagerung, wie z. B. Stärke. Führt man das Halslager elastisch aus, so daß die Schleudertrommel pendelnd sich in die Schwerpunktachse einstellen kann (Bd. V, 27, Abb. 22), dann werden die Lager und Fundamente weniger stark beansprucht. Der Einbau von radial leicht verschiebbaren Massen (Gleichgewichtsregler) in die Trommel gestattet die schnelle Einstellung in die Gleichgewichtslage bei schiefer Füllung. Mangelhafter Massenausgleich führt zu unruhigem, wackelndem Lauf, der Zerstörungen der Schleuder veranlassen kann. In Deutschland baut man im allgemeinen die Schleudern als stehende Kreisel mit unterem Spur- und oberem festen oder losen Halslager. Oben ist dann die Schleuder frei zugänglich. In Amerika (in neuerer Zeit auch in Deutschland) werden

hängende Schleudern bevorzugt, bei der die Schleudertrommel frei pendelnd an einer oben gelagerten Welle hängt (s. auch Abb. 178/179). Da sich die Trommel im stabilen Gleichgewicht befindet, ist ein besonderes Halslager unten nicht nötig. Die hängende Schleuder erschwert die Zugänglichkeit, hält aber den oberen Antrieb frei von Verschmutzung, und unten ist diese Schleuder frei für schnelle Entleerung. Schleudern mit waagrechten Wellen werden nur für ununterbrochenen Betrieb gebaut, weil sonst die Welle die Zugänglichkeit bei der Bedienung stört.

A. Die Schleuder mit gelochtem Trommelmantel, die Siebschleuder.

Die Abb. 22, Bd. V, 27, zeigt eine allgemeine Ausführung der Siebschleuder. Die gelochte Schleudertrommel ist oben mit einem Deckelring, unten mit einem kräftigen Boden verschlossen, an dem die stehende Welle befestigt ist. Diese Tragwelle ist oben in einem festen oder losen Halslager, unten in einem Spurlager geführt. Der Antrieb erfolgt entweder durch Riemen oder unmittelbar durch den auf die Welle aufgesetzten Elektromotor, die Wasser- oder Dampfturbine je nach den verlangten Umlaufzahlen und den örtlichen Kraftverhältnissen. Das breiflüssige Gut wird in die Schleudertrommel eingefüllt und nimmt deren Umlaufsgeschwindigkeit an. Es steigt in paraboloidischer Form in der Trommel in die Höhe, und es wird, infolge der wirkenden Schleuderkraft, die Flüssigkeit durch die Lochung der Trommel gedrückt, während die festen Stoffe von der Siebtrommel zurückgehalten werden. Die Lochung des Mantels muß so klein sein, daß das feste Gut nicht hindurchgehen kann. Beim Schleudern von Wolle, Garn zwecks Entfeuchtung, beim Trennen des Öles von der Putzwolle genügen unmittelbar gelochte Trommelmäntel. Bei feineren Krystallen, Stärken u. dgl. muß die Trommel mit Sieben, gelochten Blechen oder Filtertüchern ausgelegt werden.

Bei der Siebschleuder handelt es sich um ein beschleunigtes Abtropfen der mit den Festkörpern vermischten und anhaftenden Flüssigkeiten. Während beim Abtropfen lediglich die Erdanziehung wirkt, wird beim Nutschen (s. Bd. V, 367) durch Absaugen der Luft außer dem atmosphärischen Druck noch die Geschwindigkeit der durchgesaugten Luft für die Trennung nutzbar gemacht. Man kommt aber häufig nicht zum gewünschten Ziel, weil zuviel Zeit erforderlich und die Abtrennung der Flüssigkeit ungenügend ist, besonders bei aufsaugenden Stoffen (Wolle) und zähen Flüssigkeiten (Zuckersaft, Sirup). Die Schleuderkraft beschleunigt das Abtropfen beträchtlich. Die von den quellenden Körpern aufgesaugte Flüssigkeit läßt sich im allgemeinen nicht durch Schleudern entfernen, wohl aber das an der Oberfläche und in den Zwischenräumen Hängende.

Kreist ein Körper um eine Achse, so sucht er sich von dieser zu entfernen unter der auf ihn ausgeübten Kraft, die man Schleuder- oder Zentrifugalkraft nennt. Ist G das Gewicht des umlaufenden Körpers, g die Erdbeschleunigung (in Meereshöhe 9,81 *m*/Sek.), dann ist die Masse des Körpers $m = \frac{G}{g}$. Dreht sich der Körper mit einer Geschwindigkeit v_1 *m* in der Sekunde um eine Achse in der Entfernung r, dann ist die von ihm ausgeübte Schleuderkraft (s. Bd. I, 37):

$$C = \frac{m \cdot v_1^2}{r} = \frac{G}{g} \cdot \frac{2^2 r \pi^2 \cdot n^2}{60^2} = G \cdot \frac{r \cdot n^2}{900} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

und somit für $G = 1$ *kg* des kreisenden Körpers: $C_1 = \frac{r \cdot n^2}{900}$ . . . . (2)

Aus der Formel 2 ersieht man, daß durch die Schleuderkraft die abtropfende Wirkung nur einfach mit r, aber mit n^2 zunimmt, so daß darnach die Steigerung der Umdrehungszahl wirkungsvoller ist als die des Halbmessers bzw. des Trommeldurchmessers. Für eine Schleudertrommel von 1 *m* lichtem Durchmesser, also $r = 0{,}5$ *m*, ergibt sich bei einer Drehzahl von $n = 1000$ in der Minute eine Schleuderkraft von $C_1 = \frac{r \cdot n^2}{900} = \frac{0{,}5 \cdot 1000^2}{900} = 555$ *kg*.

Während beim Abtropfen nur das Gewicht von $G = 1$ *kg* wirkt, übt die Schleuderkraft 555 *kg* oder eine 555mal größere Kraft aus, also außerordentlich viel mehr. Während beim Abtropfen, Ablecken z. B. der Wassergehalt der Kochsalzkrystalle nur auf etwa 30—25% erniedrigt werden kann, geht er deshalb in der Schleuder auf 4 und weniger Prozent zurück. Ist eine weitere Entfeuchtung erforderlich, dann muß diese in Trockenapparaten (s. Bd. X, 188) erfolgen.

Enthält die an den Krystallen anhaftende Mutterlauge noch zuviel Unreinigkeiten, so ist oft eine weitere Entfernung oder Verdrängung dieser Mutterlauge schon in der Schleuder erwünscht. Zu diesem Zwecke wird der feste Rückstand gewaschen durch Einführung geeigneter Mittel, die wohl die flüssige Mutterlauge abspülen, aber die festen Rückstände (Krystalle) möglichst wenig angreifen. Dies geschieht durch Zuführung von Dampf, Wasser, gesättigten klaren Lösungen, Kläre u. dgl. mittels Deckeinrichtungen (s. auch *Chem. Apparatur* **1923**, 104).

Die Abb. 170 zeigt eine Deckvorrichtung, die durch die Flansche *L* auf dem Deckel des Schutzmantels *M* befestigt ist. Nachdem die Mutterlauge aus den Krystallen *Z* weitestgehend abgeschleudert ist, wird durch die Düse *D* (s. Bd. **IV**, 93, Abb. 66 und 68) Deckflüssigkeit gegen die Schicht *Z* gestreut, darauf gleichmäßig verteilt, so daß eine gleichmäßige Verdrängung der noch anhaftenden Mutterlauge erreicht wird. Der durchgeschleuderte Ablauf wird ebenfalls wie die Mutterlauge vom Schutzmantel *M* aufgefangen und durch den unteren Stutzen getrennt abgeleitet. Häufig zeigen die Zuckerkrystalle einen gelbstichigen Ton, der durch Zusatz von Ultramarin zur Deckflüssigkeit verdeckt wird.

Abb. 170. Zentrifuge mit Deckvorrichtung von GEBR. KÖRTING A. G., Hannover.

Aus feuchter Kollodiumwolle verdrängt man das anhaftende Wasser durch Alkohol (s. Bd. **III**, 134; Trocknung, S. 192), wodurch die Trocknung in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur erfolgen kann. Zu dieser Verdrängung des Wassers dient häufig die Alkoholisierungsschleuder nach Bd. **III**, 134, Abb. 36.

Die Siebschleudern werden häufig auch zur Ausführung chemischer Reaktionen verwendet. Bd. **III**, 132, Abb. 32 und 33, Bd. **IV**, 762, Abb. 382 und 763, Abb. 383 zeigen Nitrierschleudern, in denen Cellulose mit Mischsäure nitriert wird, indem deren Schleudertrommel und der sie umgebende Schutzmantel mit Säure angefüllt wird. Unter dem Einfluß der Schleuderkraft entsteht ein starker Umlauf der Säure, der für innige, gleichmäßige Durchdringung aller Teile der Cellulose sorgt. Nach erfolgter Nitrierung wird die Säure abgeschleudert und dann die Nitrocellulose weitestgehend entsäuert. In Bd. **IV**, 763, Abb. 383, ist noch die Fortführung der durch Handarbeit nach oben entleerten Nitrocellulose mittels eines Schwemmapparates dargestellt.

Genau der gleiche Arbeitsvorgang des Durchdringens, Ausschleuderns und Waschens erfolgt in den Pinkschleudern nach Bd. **V**, 66; Färbeschleudern s. Bd. **V**, 19; Trennen des Öles von Trub s. Bd. **V**, 219.

Die Leistungsfähigkeit der Schleuder wird durch die Festigkeit der Schleudertrommel begrenzt. Die Zahlenreihe I zeigt einige übliche Abmessungen von stehenden Schleudern mit Handentleerung nach unten und ihre Leistungsfähigkeit bei Erzeugnissen der Rübenzuckerfabriken, die als Vergleichsmaßstab auch für andere Krystalle dienen kann.

Zahlenreihe I.

Innerer Trommeldurchmesser $D = 2r$ *mm*	Sieb: Höhe *H* *mm*	Sieb: Fläche *O* m^2	Krystallbreifüllung G_F *kg*	Umdrehungen *n* in der Minute	Schleuderkraft für 1 *kg* $C_1 = \frac{D}{2}\frac{n^2}{900}$ *kg*	Druck auf 1 cm^2 Siebfläche *p* *kg*	Leistung bei täglich 20 Arbeitsstunden: Rohzucker *kg*	Weißer Krystallzucker *kg*	Nachzucker *kg*	Kraftbedarf: beim Anlassen *PS*	beim Betrieb *PS*
800	350	0,88	125	1200	640	9,9	12 500	6 750	2830	9	3
1000	450	1,41	250	1000	555	10,0	24 500	13 500	5650	12	4
1100	480	1,66	325	900	495	9,7	31 500	17 500	7150	15	5
1200	520	1,96	400	850	482	9,6	39 000	21 500	8800	18	6

Die Trommeln in solchen Schleudern sind mit Decksieben aus Eisen, Kupfer oder Messing ausgelegt, mit Rundlochung von 0,5 und Schlitzlochung von nicht unter $0,5 \times 3$ *mm*. Man kann

damit rechnen, daß stündlich mit 1 m^2 Siebmantelfläche 1000–2500 *kg* Kochsalz-, Zucker- und ähnliche Krystalle geschleudert werden können, indem die Schleuder 6–15mal gefüllt und entleert wird. Dabei sinkt der Wassergehalt der Rohzuckerkrystalle auf 1–2% (der am Krystall anhaftende Muttersirup hat selbst noch etwa 20% Wasser). Wesentlich leistungsfähiger sind Schleudern, deren Trommeln sich beim Stillstand selbst entleeren, z. B. nach Abb. 172.

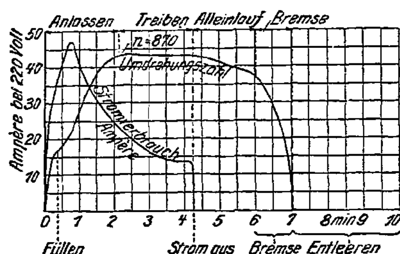


Abb. 171. Arbeitsgang einer Schleuder.

Will man noch feinere Körperchen, z. B. Stärke (s. Bd. IX, 573) mit 0,05 bis 0,15 *mm* Durchmesser, abschleudern, dann legt man Barchenttücher ein. Würden die feinen Decksiebe unmittelbar auf die grobgelochten Trommelmäntel gelegt, so würde der größte Teil der freien Filterfläche verdeckt werden. Deshalb legt man grobmaschige Siebe (Unterlagsiebe) zwischen Mantel und Decksieb.

Unter dem Druck der Schleuderkraft lagern sich die Körper auf der inneren Wandung der Trommel ab und werden mit hohem Druck von z. B. 10 *kg* nach Zahlenreihe I dagegen gepreßt. Dabei dürfen sich die Körper nicht zu weit zusammenpressen, wodurch z. B. ihre Krystallform zerstört und der Abfluß der Flüssigkeit erschwert wird. Die Körper sollen deshalb so mechanisch fest und so grob sein, so weitläufig locker liegen, daß in genügend wirtschaftlich kurzer Zeit die Mutterlauge, die anhaftende Flüssigkeit, sich von ihnen trennen und durchfließen kann.

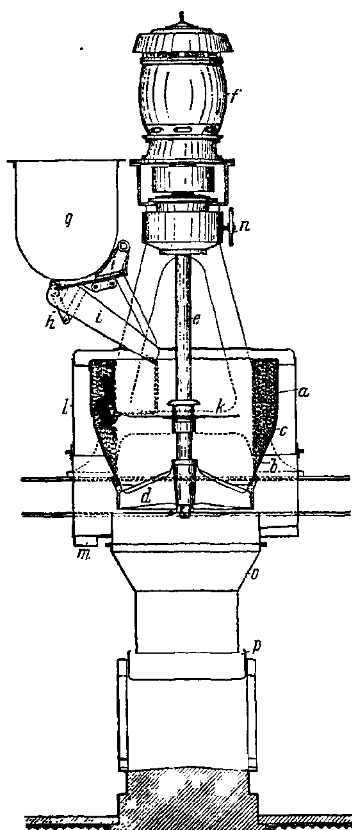


Abb. 172. Schleuder für Selbstentleerung beim Stillstand von FRÄMBS & FREUDENBERG, Schweidnitz.

Die Abb. 171 zeigt den Arbeitsgang bei einer stehenden Schleuder für Kochsalz mit einem Trommeldurchmesser von 1200 *mm* und einer Siebhöhe von 500 *mm*. Der Antrieb erfolgte durch einen freistehenden Drehstrommotor von 50 Perioden, 220 *V*, 12,5 *PS* und 1440 Umdrehungen. Deutlich erkennt man die Kraftsteigerung beim Anlassen, die dann beim „Treiben", beim eigentlichen Abschleudern der Flüssigkeit sinkt. Nachgeschleudert wird dann ohne Stromzufuhr im „Alleinlauf"; darauf wird gebremst, und im Stillstand werden die Salzkrystalle herausgenommen, um die Arbeit von neuem zu beginnen.

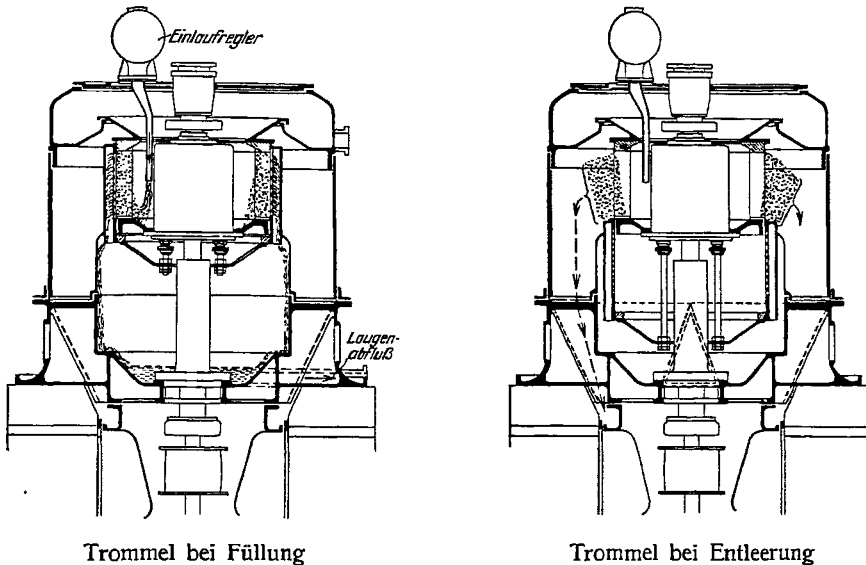
Die Entleerung vom festen Rückstand erfolgt bei den kleinen Schleudertrommeln nach oben über den Rand, z. B. gemäß Bd. V, 27, Abb. 22, womit schwere Handarbeit verbunden ist. Schleudertrommeln von größerem Durchmesser gestatten die Anordnung von Entleerungsöffnungen im Boden, die durch Klappen oder Drehschieber nach Abb. 170 verschlossen werden. Das Ausräumen von Hand in die Abfallschurre ist dann wesentlich erleichtert.

Durch entsprechende Formgebung der Schleudertrommel kann eine Selbstentleerung erreicht werden. Die Abb. 172 läßt die Anordnung einer Schleuder für Selbstentleerung während des Stillstandes erkennen nach Ausführungen von FRÄMBS & FREUDENBERG, Schweidnitz.

Die Schleudertrommel *a* ist mit dem Entleerungskonus *b* durch einen bogenförmigen, gleichflächigen Übergang verbunden. Nach dem Vorschlag von B. BLOCK ist die Trommel in dieser Bogenform vorgesehen und wird nahtlos ausgeführt. Die Schleudertrommel hängt durch das Rippenkreuz *d* an der Pendelwelle *e*, welche von einer besonderen Lagerkonstruktion getragen und von dem Elektromotor *f* angetrieben wird. Im allgemeinen dient diese Schleuder zum Entfeuchten von Krystallbrei.

Dieser wird durch den Mischtrog *g* der Schleudertrommel zugeführt. Nach dem Öffnen des Schiebers *h* fließt der Krystallbrei über die Schurre *i* in die Schleudertrommel. Beim Füllen wird die Schleudertrommel in langsame Umdrehung versetzt. Der einlaufende Krystallbrei trifft auf den Verteilungsteller *k* und wird durch die Schleuderkraft gegen die Trommelwandung geschleudert. Er verteilt sich dort gleichmäßig in der Siebtrommel. Nach erfolgter Füllung wird der Elektromotor auf die volle Drehzahl gebracht. Die abgeschleuderte Flüssigkeit (Ablauf, Mutterlauge) wird von dem äußeren Schutz- bzw. Auffangmantel *l* aufgefangen und durch den Ablaufstutzen *m* abgeführt. Die vom Ablauf befreiten Krystalle bleiben in der Siebtrommel zurück. Es wird jetzt der elektrische Strom abgestellt und die Trommel durch Betätigung der Bremse *n* zum Stillstand gebracht. In dem Augenblick, wo die Trommel stillsteht, hört auch die Wirkung der Schleuderkraft auf, und unter dem Einfluß des Eigengewichts entleert sich die Trommel über das Kreuz *d* in den Sammeltrichter *o*. Von dort fallen die Krystalle in die Fördervorrichtung *p*. Infolge der eigenartigen Konstruktion erfolgt bei Krystallen entsprechender Eigenschaften die Entleerung selbsttätig ohne jede Handarbeit.

Hingewiesen sei ferner auf die selbständig arbeitende Schleuder, Bauart TER MEER (Chemische Fabrik 1928, 557), für ununterbrochenen Betrieb, bei der Füllung, Ausschleuderung und Entleerung vor sich gehen, ohne daß die Umdrehungszahl der Maschine geändert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß der



Trommel bei Füllung — Trommel bei Entleerung

Abb. 173. Schleuder für ununterbrochenen Betrieb, Bauart TER MEER der INDUSTRIEWERKE A.-G., München.

Trommelmantel gegenüber der Achse und dem Trommelkern axial verschiebbar ist. Diese Verschiebung erfolgt durch Drucköl, welches der Trommelachse zugeführt wird und durch in der Trommel selbst angeordneten Druckzylinder das Öffnen und Schließen bewirkt (Abb. 173).

Die 4 Arbeitsgänge sind folgende: 1. Einlauf des Rohgutes bei geschlossener Trommel, Beginn des Ausschleuderns der Flüssigkeit. 2. Schluß des Zulaufes, Nachschleuderung bis zur gewünschten Trockenheit, ev. Decken. 3. Ausschleudern des getrockneten Schleudergutes durch Herunterziehen des Trommelmantels. 4. Hinaufdrücken des Trommelmantels, Schließen der Trommel, Beginn des neuen Einlaufs.

Diese Schleudern werden sowohl mit Sieb- als auch mit Vollmantel ausgeführt. Vollmantelschleudern von 900 *mm* Trommeldurchmesser dienen schon seit etwa 10—15 Jahren zum Trocknen von Klärschlamm mit 2—7% Festgut, wobei 82—95% der Wassermenge abgetrennt werden. Leistung 6—10 m^3/h. In Siebschleudern von 1800 *mm* Trommeldurchmesser kann feuchtes Chlorkalium auf Trockengut mit 5—7% Wasser, Glaubersalz auf 4—6% Wassergehalt mit einer Leistung von 12—15 *t/h* getrocknet werden.

Die waagrechte Schleuder nach Abb. 174 der C. G. HAUBOLD A.-G., Chemnitz, soll das Entleeren der Füllung ohne Handarbeit mit Schabemessern ermöglichen.

Die Schleudertrommel ist auf einer waagrechten Welle gelagert. Während des Füllens nach I läuft die Trommel mit kleiner Umdrehungszahl, wobei das Schleudergut durch das Füllrohr *a* in die Trommel gleitet und durch ein Schlitzrohr sich verteilt. Nach erfolgter Füllung wird nach II der Zuführungshahn geschlossen und der Antriebriemen von der Los- auf die Festscheibe geführt; dann läuft die Trommel mit voller Geschwindigkeit. Nach erfolgtem Ausschleudern wandert der Riemen wieder von der Festscheibe auf die Losscheibe nach III. Der Schaber *C* entfernt das an der Trommelwand haftende Schleudergut, indem er sich gegen die Umlaufrichtung auf die Wand zu bewegt. Das Schleudergut verläßt bei *D* die Schleuder. Durch das Abschaben verringert sich die Umdrehungszahl der Lauftrommel auf die kleinere Geschwindigkeit, bei der wieder gefüllt wird.

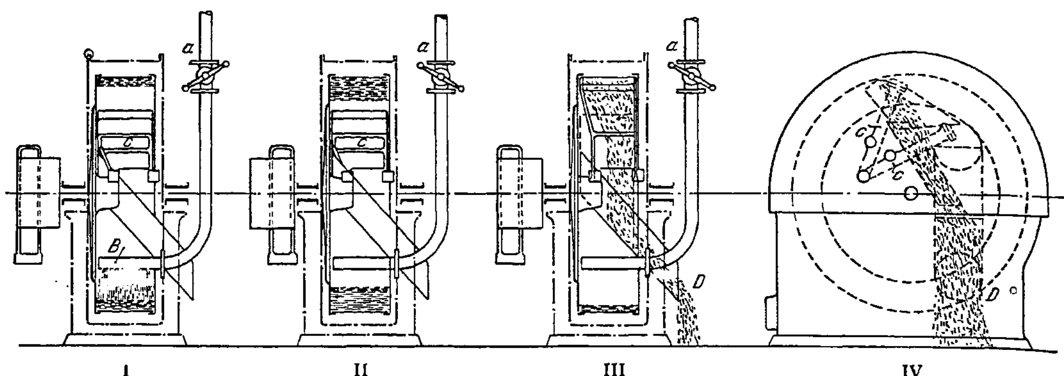


Abb. 174. Schematische Darstellung der Arbeitsweise einer HAUBOLD-Großleistungs-Zentrifuge von C. G. HAUBOLD A.-G., Chemnitz.

Ähnlich gebaut ist auch die waagrechte Schälschleuder, Bauart „MAFFEI-TER MEER" der INDUSTRIEWERKE A.-G., München 2. Jedes Spiel gibt eine Trommelfüllung getrockneten Gutes; Spielzahl bei Kalisalzen 5 bis 10 *t*/*h*; feinkörniges Bicarbonat je Spiel 18′, 12 *t* Trockengut/*h* auf 8 % Feuchtigkeit in Schleuder von 2500 *mm* Trommeldurchmesser.

B. Die Schleuder mit ungelochtem Trommelmantel, die sieblose Schleuder oder Vollmantelschleuder.

Wenn die festen Beimengungen in der Flüssigkeit zu feinkörnig sind, ist die Trennung durch Absieben in der Siebschleuder, die Abschleuderung der noch anhaftenden Flüssigkeit an den Körperchen nicht mehr möglich, weil die Siebschicht sich verstopft; man muß entweder größere Filterflächen anwenden, in Filterpressen, oder die sieblosen Schleudern verwenden. Wie in den Absetzgefäßen ist hier die Geschwindigkeit der Abscheidung abhängig von den Unterschieden des *spez. Gew.*, die verlangsamt wird durch die Flüssigkeitsreibung und Zähigkeit. Je geringer die Unterschiede im *spez. Gew.* sind, umso geringer ist die absetzende, trennende Wirkung, umsomehr Zeit ist für die gewünschte Trennung erforderlich. Ist das *spez. Gew.* des festen Körpers gleich dem der Flüssigkeit, dann erfolgt keine Trennung, der Körper bleibt in jeder Höhenlage schwebend; die sieblose Schleuder ist nicht anwendbar. Durch die Schleuderkraft wird auch in der sieblosen Schleuder die absetzende Wirkung des Eigengewichts vervielfacht. Das Trenngeschwindigkeitsverhältnis zwischen der freien Sinkgeschwindigkeit und der durch die Schleuderkraft bewirkten ist:

$$S = \frac{n}{30}\sqrt{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Beträgt zum Beispiel der lichte Halbmesser der Schleudertrommel $r = 0{,}5\ m$ und kreist sie mit $n = 1200$ Umdrehungen minutlich, dann ist die Trenngeschwindigkeit beim Schleudern um $S = \frac{n}{30}\sqrt{r} = \frac{1200}{30}\sqrt{0{,}5} = \sim 28$mal größer als beim freien Absetzen.

Nach der Formel 3 könnte man eine beliebige Steigerung erzielen, wenn man die Umdrehungszahl *n* und den Trommelhalbmesser *r* entsprechend wählt. Dies wird aber durch die Rücksicht auf die Festigkeit der Schleudertrommel verhindert. Mit Stahltrommeln kann man Trenngeschwindigkeitsbeschleunigungen bis zum 90fachen erreichen bei Trommeln von 400 *mm* Durchmesser.

Genau so wie beim Absetzen findet beim Schleudern eine Entmischung nach den verschiedenen *spez. Gew.* statt. Diese Entmischung wäre z. B. beim Schleudern von Porzellanmasse, Ton, Mischfarben schädlich; dagegen erstrebt man sie beim Schleudern von Weizenstärke zwecks ihrer Trennung von Kleber und den Unreinigkeiten. Zu dem Zwecke wird die Rohstärkemilch einer Schleuder mit ungelochter Trommel zugeführt, wobei unter dem Einfluß der Schleuderkraft ein Entmischen der verschiedenen Bestandteile eintritt und diese sich in ziemlich scharf abgegrenzten Schichten übereinanderlagern, wie dies die Abb. 175 zeigt. Am Außenmantel der Trommel lagern sich Erde, Sand und andere spezifisch schwere Unreinigkeiten ab, dann folgt die reine Stärke, darüber, als mehr oder weniger dicke, lederartige, schmutzig grau gefärbte Masse, die Kleberstärke. Dann folgen Fasern, Schalen u. dgl. und der Rest des Fruchtwassers, der nicht über den Trommelrand *c* geschleudert wurde. Dieses Fruchtwasser läuft beim Anhalten der Trommel auf dem Boden *b* zusammen und verläßt die Trommel durch eine Öffnung *e*. Senkrecht eingesetzte Holzkeile zerlegen den angeschleuderten, fest zusammenhängenden Ring in 4 Kreissegmente, die leicht herausgenommen werden können, nachdem der durch Keile *d* gehaltene Deckel *c* entfernt ist. Die oberen Schichten werden abgeschabt, und man gewinnt in scharfer Trennung die Kleberstärke und die Weizenstärke.

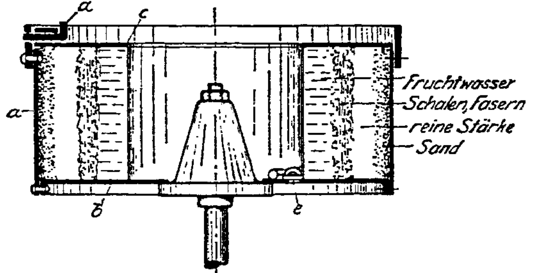
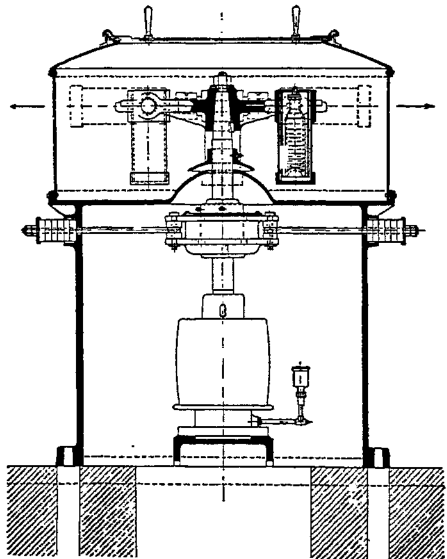


Abb. 175. Schichtenbildung bei der Schleuderung von Weizenstärke.

Eine Abart der sieblosen Schleuder ist die Becherschleuder, die besonders im Laboratorium zur Abscheidung fester Stoffe und Trennung verschieden schwerer Flüssigkeiten dient. Die Abb. 176 zeigt eine größere Becherschleuder für die Gewinnung von Impfserum. An dem Kreuz aus Stahlguß sind 4 Stahlbecher befestigt. Deren pendelnde Aufhängung hat den Vorteil, daß beim Auslaufen der Schleuder, nach beendeter Arbeit, die Becher sich wieder langsam in die senkrechte Lage einstellen. Dort, wo verschiedene Flüssigkeiten scharf getrennt werden sollen, können sich die Grenzschichten dann nicht wieder vermischen, was bei schräg gelagerten Bechern zu befürchten ist. In jedem Becher befindet sich ein Holz- oder Hartgummifutter, damit die Glasflaschen, in welchen sich das Impfserum befindet, keiner Beschädigung ausgesetzt sind. Becherschleudern für Schmelzflußarbeiten sind elektrisch geheizt und gestatten die Anwendung von Temperaturen von 600—900° (*Chem. Apparatur* **1929**, 5).


Abb. 176. Impfserumschleuder.

Dort, wo in großen Flüssigkeitsmengen verhältnismäßig kleine Mengen Schlamm enthalten sind, ist die Überlaufschleuder nach Abb. 177 nützlich. Der Schlammsaft wird der Schleudertrommel *d* durch das Rohr *a* zugeführt und bei *b* der eigentlichen Wirkung der Schleuderkraft ausgesetzt, so daß sich der Schlamm an der Trommelwand *d* ablagert. Der entschlammte Saft wird bei *c* übergeworfen und vom äußeren Schutzmantel aufgefangen. Der Schlamm wird zeitweise herausgenommen, nachdem die Schleuder stillgesetzt wurde.

In den Spinnschleudertrommeln (Bd. VII, 36, 39, Abb. 16, 72) werden die frischgesponnenen Kunstseidenfäden zu Kuchen gewickelt, gezwirnt und die anhaftende Fällbadlauge abgeschleudert.

Besonders große Wirkungen werden in der SHARPLES-Überschleuder der SHARPLES SPECIALITY CO., Philadelphia, bzw. SOC. AN. DES APPAREILS CENTRIFUGES, Rueil (S. & O.), Frankreich, erzielt. Die SHARPLES-Schleuder (Abb. 178, 179) ist eine Vollmantel-Schleuder mit einer zylinderförmigen Trommel, die an einer beweglichen Spindel hängt. Sie ist am oberen Ende durch ein Kugellager unterstützt und wird am unteren Ende durch ein Halslager geführt, um seitliches Pendeln zu verhindern. Unten tritt durch das Zuführungsrohr Z die zu klärende Flüssigkeit ein, die durch einen mindestens 2 m hohen stehenden Behälter oder mittels Pumpe zuläuft; durch die Umdrehung der Trommel legt sich die Flüssigkeit bzw. der Feststoff an der Trommel an, dabei nach oben steigend, und tritt schließlich in solcher Menge oben aus, wie unten zugeführt wird, wobei gleichzeitig eine Trennung nach dem *spez. Gew.* erfolgt (Abb. 178 *b*). Sind in der Flüssigkeit Feststoffe vorhanden, so lagern sie sich an der Trommelwand an (Abb. 178 *a*) und werden nach Abstellen der Schleuder, Abschrauben des Verschlusses V und Reinigen mit einer Bürste innerhalb weniger Minuten entfernt. Für Flüssigkeiten, die mehr als 1—2% Schlamm enthalten, ist die SHARPLES-Schleuder nicht geeignet.

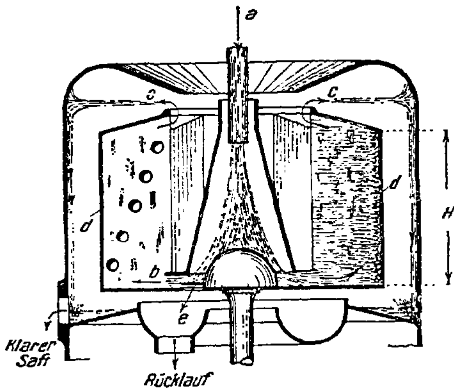
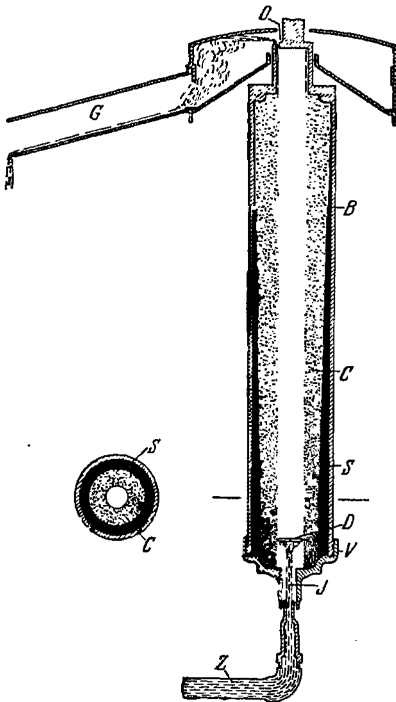
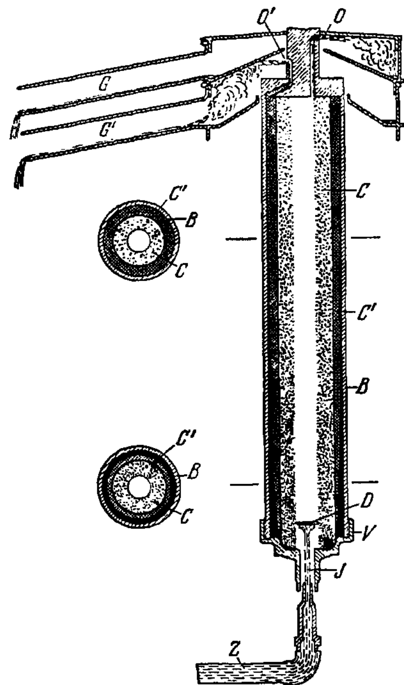


Abb. 177. HEINE-Schlammschleuder.

Der bei Z eintretende Flüssigkeitsstrahl J wird in der Klärschleuder durch die Stauplatte D zerteilt und durch die Zentrifugalkraft gegen die Wandungen der Trommel B geschleudert. Die festen



a Klärschleuder



b Trennungsschleuder

Abb. 178. Schnitt durch die SHARPLES-Trommel.

Teilchen, die schwerer als die Flüssigkeit sind, lagern sich bei *S* ab, und die geklärte Flüssigkeit *C* gelangt durch die Öffnung *O* nach *G*, wo sie abfließt.

Bei der Trennungsschleuder (Abb. 178*b*) ist der Vorgang ähnlich. Das bei *Z* eintretende Flüssigkeitsgemisch wird durch die Zentrifugalkraft nach den verschiedenen *spez. Gew.* der Bestandteile getrennt, u. zw. lagert sich die spezifisch schwerere *C'* an der Trommelwandung an und fließt durch *O'* und *G'* ab, während die leichtere *C* durch *O* und *G* austritt.

Die Trommel der kleinsten für Laboratoriumszwecke bestimmten SHARPLES-Schleuder hat 44 *mm* Durchmesser, 190 *mm* Höhe und macht 45000 Umdrehungen je Minute. Die größte Schleuder hat eine Umdrehungszahl von 14000 Touren und benötigt 5 *PS.* Die Trommel wiegt 25 *kg*, hat 142,5 *mm* Durchmesser und 700 *mm* Höhe und einen stündlichen Durchsatz von 4000 *l* Transformatorenöl oder 6000 *l* Benzin.

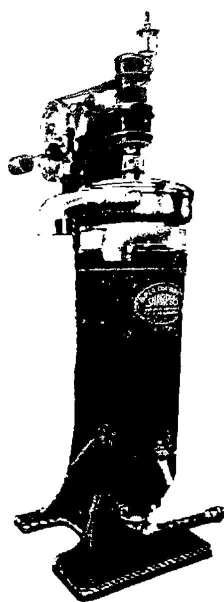


Abb. 179. SHARPLES-Schleuder mit elektrischem Antrieb der SOC. AN. DES APPAREILS CENTRIFUGES, Rueil (S. & O.), Frankreich.

Die Verwendung der SHARPLES-Schleuder, die auch transportabel gebaut wird, ist außerordentlich mannigfaltig. Sie dient zur Abtrennung des Wassers aus Olivenöl, Palmöl, zur Gewinnung von Wollfett aus den Wollwaschwässern, Lecithin aus Sojabohnenöl, zur Abtrennung der Emulsionen aus Erdöl, zur Entwässerung von Kokereiteer, Milchfett, zur Reinigung des Benzins in den Wäschereien, des Schmieröls der DIESEL- und Automobilmotoren und der Dampfturbinen, des Transformatorenöls, des Fischöls, der Viscose, zur Abscheidung von Albumin aus Blutserum, zur Klärung von Fruchtsäften, Schellacklösungen (s. auch C. EBEL, *Chem.-Ztg.* **1924**, 93; D. KOLB, *Chem. Apparatur* **11**, 74, 82 [1924]; R. BERLINE, *Chim. et Ind.* **1929**, Sonderheft).

Die SHARPLES-Schleudern werden auch in Autoklavenform gebaut, zum Behandeln leicht flüchtiger, oxydabler oder brennbarer Flüssigkeiten (s. auch *Chem. Apparatur* **1929**, 131).

Die Schälschleuder nach Abb. 180 gestattet ein ruhigeres, besser einstellbares Abnehmen der Flüssigkeiten, als dies bei der Überlaufschleuder nach Abb. 177 möglich ist. Die geklärte Flüssigkeit wird durch das scharfkantige Schälrohr *a*, die mit Schlamm angereicherte durch *b* abgenommen.

C. Die Vereinigung der sieblosen mit der Filterschleuder.

Alle Siebschleudern mit gelochten Trommelmänteln können zur Verarbeitung größerer Flüssigkeitsmengen nur dann wirtschaftliche Verwendung finden, wenn die festen Rückstände großporige, für die abzuscheidende Flüssigkeit leicht durchdringbare Filterschichten bilden.

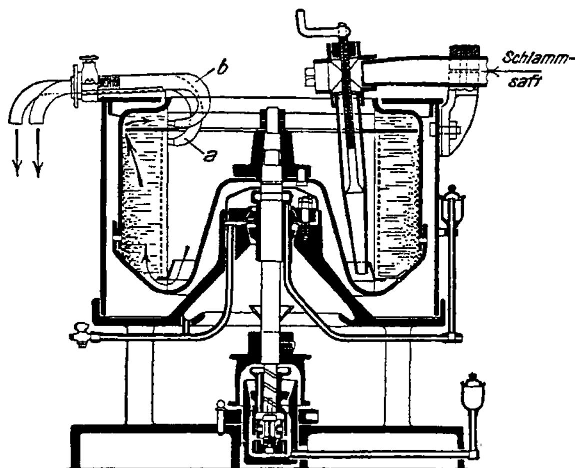


Abb. 180. Schälschleuder.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß es viele Schlammarten gibt, deren Trennung von der beigemengten Flüssigkeit in solchen Schleudern, deren Trommelkorb als Filterfläche dient, entweder gar nicht oder nur sehr schwierig und unvollkommen möglich ist. Der feine Schlamm wird durch den hohen Schleuderdruck so fest auf die Filter oder Siebe aufgepreßt, daß sie sich verstopfen und die Flüssigkeit nicht durchtreten kann. Infolge der Ablagerung bildet sich auch bei gröberem Schlamm eine immer dickere, festgepreßte Schlammschicht, die bald undurchlässig wird. Wenn auch der in der Schleuder entstehende Druck für das Filtern größerer Mengen recht günstig erscheint, so ist doch die unterbringbare Filterfläche so klein, daß große Leistungen nicht erwartet werden können.

Es kann sich deshalb häufig nur darum handeln, solche Filtereinsätze vorzusehen, die den Rest des Schlamms sowie die Schwebekörper abfangen, die durch die Schleuderkraft allein nicht genügend getrennt wurden. Immer kann es sich nur um kleinere Mengen handeln, weil es sonst angenehmer sein dürfte, die geschleuderte Flüssigkeit nachzufiltern. So kann es sich z. B. bei der Abschleuderung des Öles vom Preßtrub (Bd. V, 219) nur um eine grobe Vorreinigung handeln, denn glanzhell, klarfunkelnd kann man Öl aus den Schleudern nicht gewinnen. Der durch die Kolloide entstehende opalisierende Schein kann unter gewöhnlichen Umständen durch Abschleudern nicht beseitigt werden. Erfahrungsgemäß kann man Öl nur glanzvoll erhalten durch nachfolgendes Filtern bei niedrigem, gleichmäßigem Druck oder mit hohem Druck durch besondere, engporige Filter.

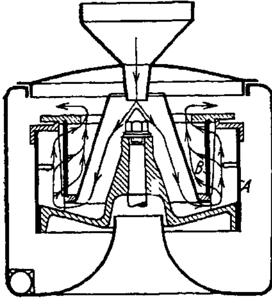


Abb. 181. Filterschleuder von GEBR. HEINE, Viersen.

Die Abb. 181 zeigt eine sog. Filterschleuder. Im Innern der ungelochten Schleudertrommel *A* befindet sich eine zweite kleine Siebtrommel *B*, die mit einem Filtertuch überspannt ist. Der vorgeklärte Saft wird durch das Filtertuch hindurchgedrückt und verläßt vollkommen klar die Trommel. Der an dem Filtertuchzylinder sich außen ansammelnde, spezifisch leichtere Schlamm wird, nachdem er einige Stärke erreicht hat, als Klumpen durch die Schleuderkraft abgeworfen und sammelt sich am Trommelmantel an. Somit wird dieses Filtertuch verhältnismäßig frei bleiben. Ob dies aber genügt und ob auf diese Weise eine genügend große Filterfläche unterbringbar ist, muß von Fall zu Fall festgestellt werden. Für farbige Emaillelacke ist die Filterschleuder nützlich zur Entfernung der spezifisch leichteren Verunreinigungen, die sich sonst beim Verstreichen unangenehm bemerkbar machen.

Die Scheidetellerschleuder findet besonders dann Anwendung, wenn es sich darum handelt, Flüssigkeiten zu trennen, die nur geringe Unterschiede im *spez. Gew.* zeigen. In Bd. VII, 571, Abb. 230; 572, Abb. 231 ist eine solche Schleuder wiedergegeben, deren Tellereinsätze z. B. die zu schleudernde Milch in dünne Schichten zerlegen und dadurch das Trennen des Butterfettes von der Magermilch und das Abschleudern des Schmutzes erleichtern. (Die in Bd. VIII, 572 angegebene Formel für die Beschleunigung der Entrahmung durch die Schleuderkraft ist nicht richtig. Der Bewegungswiderstand, der mit der Geschwindigkeit wächst, ist unbeachtet geblieben. In Wirklichkeit kommt nur das Verhältnis der Trennbeschleunigung nach vorstehender Formel 3 in Frage.) Die Trennungsvorgänge bei der Milchschleuderung zeigt die Abb. 182. Solche Schleudern finden auch Anwendung zur Trennung der Blutkörperchen von Serum, der Gewinnung des Wollfettes aus den Waschwässern (*Chem. Apparatur* **1923**, 30), zur Entwässerung von Erdöl, Pflanzenölen (Bd. V, 219), Eindicken von Latex (Bd. VI, 502) u. dgl.

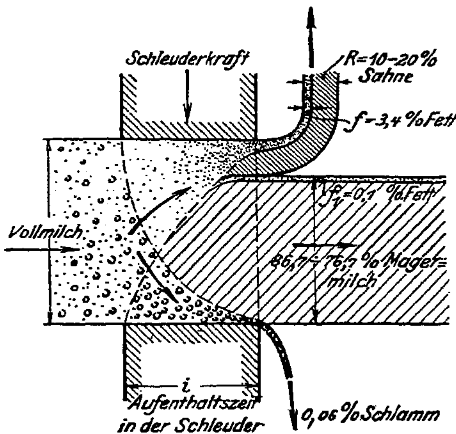


Abb. 182. Trennungsvorgänge bei der Milchschleuderung.

Die waagrecht gelagerte Schleuder mit konischer Trommel und Austragschnecke hat sich zur Abtrennung von Stärke und ähnlichen grobkörnigen Stoffen bewährt; sie arbeitet ununterbrochen.

Verzinnungs-Zentrifugalmaschine s. Bd. VII, 516.

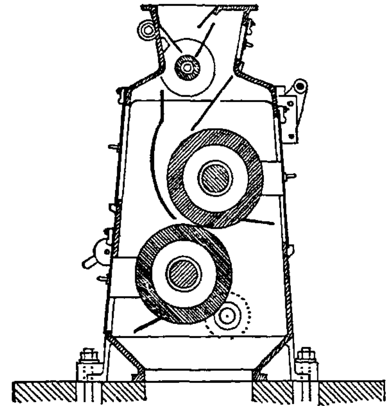
Die schnellaufende Schleudertrommel kann leicht Unfälle und Schäden an Leib und Gut hervorrufen. Es sind deshalb die besonderen Unfallverhütungsvorschriften sowohl in bezug auf den Bau als auch auf den Betrieb zu beachten.

Literatur: E. A. ALLIOTT, Centrifugal Dryers and Separators. New York 1926. — B. BLOCK, Die sieblose Schleuder. Leipzig 1921. — Derselbe, Das Trennen fester Körper von Flüssigkeiten. *Chem. Apparatur* **1929**, 269. — B BLOCK ET JEAN LÉVY, Clarification et Séparation des Liquides par la force centrifuge. Paris 1931. *Berthold Block.*

Zeozon (KOPP & JOSEPH, Berlin) sind Oxycumarinabkömmlinge enthaltende Zubereitungen, welche den ultravioletten Teil des Sonnenlichts zwischen den Wellenlängen 300 und 400 μμ adsorbieren und daher imstande sind, die menschliche Haut gegen Schädigungen durch diese Strahlen zu schützen (*D. R. P.* 253 334). Soll als Ultra-Zeozon das Natriumsalz der β-Umbelliferonessigsäure enthalten. Anwendung in Salben als Mittel gegen Sommersprossen, Gletscherbrand. *Dohrn.*

Zerkleinerung ist der Sammelbegriff aller Vorgänge, die darauf hinzielen, größere Stücke irgend welcher Stoffe durch Spalten, Schlagen, Quetschen, Reiben u. dgl. in kleinere zu zerlegen. Entsprechend der Mannigfaltigkeit der zu zerkleinernden Stoffe und der gewünschten Art der Zerkleinerung entstanden nach und nach zahlreiche Sondermaschinen, die sich teilweise auf neuartige Zerkleinerungsvorgänge gründeten, teilweise auch nur Verbesserungen bereits bekannter Vorrichtungen darstellten. Aus der großen Zahl der Zerkleinerungsmaschinen kann man aber unschwer bestimmte Maschinenarten unterscheiden, deren Wirkungsweise trotz der verschiedensten Abweichungen in der Bauart der einzelnen Maschinen auf demselben Zerkleinerungsvorgang beruhen. Da es bei der Wahl der zweckmäßigsten Zerkleinerungsmaschine zur Erreichung eines bestimmten Enderzeugnisses zunächst weniger auf die Bauart als vielmehr auf die Maschinenart ankommt, so soll ein Überblick über die hervorstechendsten Zerkleinerungsmaschinenarten und ihre Wirkungsweise nachstehend gegeben werden.

Die Zerkleinerungstechnik umfaßt in der Hauptsache zwei größere, abgegrenzte Gebiete, die Weichzerkleinerung, auch Weichmüllerei genannt, und die Hartzerkleinerung. Entsprechend der Bezeichnung handelt es sich bei der Weichmüllerei um die Zerkleinerung bzw. Vermahlung weicherer Stoffe, vornehmlich pflanzlichen Ursprungs, während die Hartzerkleinerung die Zerkleinerung und Vermahlung harter Stoffe, insonderheit Mineralien, umfaßt.


Abb. 183. Walzenstuhl.

A. Weichmüllerei. Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet der Weichmüllerei ist die Getreidemüllerei. Zur Herstellung des zur menschlichen Ernährung dienenden Getreidemehles benutzte man schon in frühester Zeit Steinmühlen, in welchen die Getreidekörner zwischen 2 Steinen zerquetscht und zu Mehl zerrieben wurden. Aus den einfachsten Steinmühlen entstanden in jahrhundertelanger Entwicklung die noch heute weit verbreiteten Mahlgänge. Diese bestehen aus 2, meistens aus Süßwasserquarz hergestellten Mahlsteinen. Je nachdem der obere oder der untere Mahlstein als beweglicher, sich um die senkrechte Achse drehender Mahlkörper angeordnet ist, unterscheidet man den Oberläufer- und den Unterläufer-Mahlgang (vgl. Bd. **IV**, 469, Abb. 278, 279). In der Getreidemüllerei findet hauptsächlich der Oberläufer Anwendung. Das zu mahlende Gut gelangt mit einer Aufgabevorrichtung durch die mittlere Öffnung des oberen Steines zwischen die beiden Mahlsteine. Durch eine einfache Stellvorrichtung kann die den oberen Mühlstein tragende senkrechte Achse je nach der gewünschten Feinheit des Mahlerzeugnisses (Grieß oder Mehl) gehoben oder

gesenkt werden. Neben den Mahlgängen verwendet man in der Weichmüllerei die Walzenstühle (Abb. 183). Zwei glatte oder geriffelte Walzen von kleinerem Durchmesser und größerer Länge sind in einem gußeisernen Gehäuse gelagert. Das zu mahlende Gut gelangt mittels einer Aufgabevorrichtung zwischen die sich mit verschiedener Geschwindigkeit drehenden Walzen und wird je nach der durch eine einfache Vorrichtung verstellbaren Walzenentfernung zu Grieß oder Mehl vermahlen (vgl. auch Bd. V, 704, Abb. 343). Die Walzenstühle werden auch mit mehreren untereinanderliegenden Walzenpaaren ausgeführt. Eine einfachere Form des Walzenstuhles stellen die Walzenschrotmühlen dar, die besonders in kleineren landwirtschaftlichen Betrieben zum Schroten aller Arten Getreide u. dgl. ausgedehnte Anwendung gefunden haben. Dem gleichen Zwecke dienen auch die Mahlscheibenmühlen, die besonders unter dem Namen Excelsiormühlen (Bd. V, 191, Abb. 47) bekannt geworden sind und bei welchen das Mahlgut zwischen 2 mit Zähnen besetzten Hartgußmahlscheiben zerrieben wird.

B. Hartzerkleinerung. Während in der Weichmüllerei das zu zerkleinernde Gut nur von geringer Korngröße ist, müssen in der Hartzerkleinerung die zu zerkleinernden Stoffe oftmals von erheblicher Stückgröße zu feinstem Pulver zerkleinert werden. Hierbei ist es einleuchtend, daß der Zerkleinerungsvorgang beim Spalten eines großen Stückes in wenige kleinere ein anderer sein muß als beim Zerreiben des bereits auf eine geringe Korngröße gebrachten Gutes zu feinstem Mehl. Man unterscheidet deshalb in der Hartzerkleinerung entsprechend der fortschreitenden Zerkleinerung im wesentlichen auch 3 Arbeitsgänge: 1. das Vorbrechen, 2. das Vorschroten und 3. das Mahlen. Von außerordentlicher Bedeutung für den Zerkleinerungsvorgang ist einerseits die physikalische Beschaffenheit und andererseits der Feuchtigkeitsgehalt der zu zerkleinernden Stoffe. Entsprechend der physikalischen Beschaffenheit des Stoffes muß die Wahl der zweckmäßigsten Zerkleinerungsmaschine getroffen und entsprechend dem gewünschten Grad der Zerkleinerung muß ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt des Stoffes durch vorherige Trocknung auf das zulässige Maß herabgesetzt werden. Die meisten in der Hartzerkleinerung zu verarbeitenden Stoffe gestatten ein Vorbrechen und ein Vorschroten ohne vorherige Trocknung, während das Mahlen der Stoffe, d. h. die Überführung in einen pulverförmigen Zustand, in sehr vielen Fällen eine vorherige Trocknung erforderlich macht.

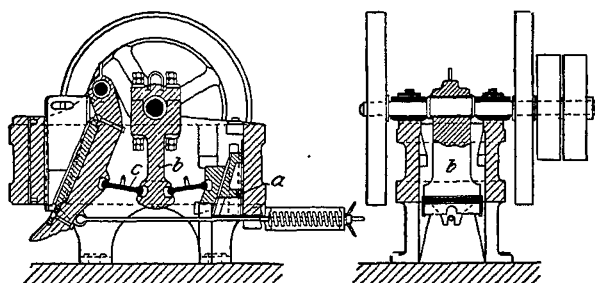


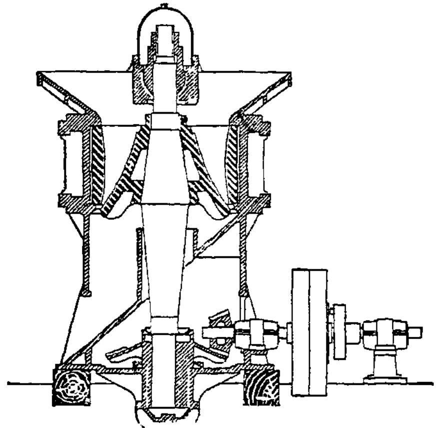
Abb. 184. Steinbrecher. *a* Keil zur Regulierung des Brechmaules; *b* Exzenterunterteil; *c* Druckplatten.

Sind die zu verarbeitenden Stoffe von Natur aus bereits sehr feucht, so daß eine künstliche Trocknung besonders kostspielig werden würde, oder soll mit Rücksicht auf die weitere chemisch-technische Behandlung das Enderzeugnis der Zerkleinerung in einen schlammförmigen Zustand gebracht werden, so kann das Vorschroten und das Mahlen auch auf nassem Wege unter Zusatz von Wasser erfolgen. Je nach dem gewünschten Zweck stellt man dann entsprechend dem Wasserzusatz einen dünnen Schlamm (Erzaufbereitung) oder einen dickflüssigen Brei (Dickschlamm in der Zementherstellung) her.

Zum Vorbrechen von Erzen und Mineralien verwendet man Steinbrechmaschinen, die sich ihrer Wirkungsweise nach in 2 Hauptmaschinenarten gliedern: Backenbrecher und Rundbrecher. Bei den Backenbrechern (Abb. 184), die in den verschiedensten Bauarten (s. auch Bd. I, 764, Abb. 247) zur Ausführung gelangen, wird das zu brechende Gut zwischen einer feststehenden und einer maschinell bewegten

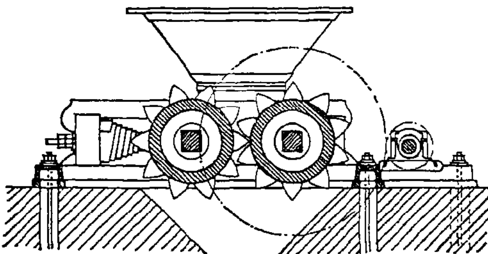
Brechbacke zersprengt. Die bewegliche Brechbacke wird hierbei meistens durch Vermittlung eines Kniehebelgelenkes von einer durch Riemenscheiben angetriebenen Exzenterwelle in hin und her gehende Bewegung versetzt. Eine besondere Bauart der Backenbrecher bilden die Scherenbrecher zum Vorbrechen von Asphaltgestein. Bei diesen Brechern werden die Brechwerkzeuge durch scherenförmig ineinandergreifende und gegeneinander bewegte Brechstäbe gebildet.

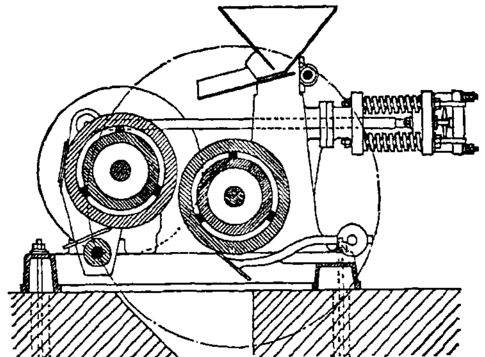
Während bei den Backenbrechern das Brechen des Gutes nur bei der Vorwärtsbewegung der Brechbacke erfolgt, wird bei den Rundbrechern (Abb. 185) infolge der eigenartigen Bewegung des Brechkörpers ein ununterbrochener Arbeitsvorgang erzielt (Bd. I, 764, Abb. 248). Die im oberen Teil des Brechergehäuses kugelförmig aufgehängte Achse wird durch exzentrische Lagerung in einer sich drehenden Lagerbüchse am unteren Ende in eine kreisende Bewegung versetzt. Hierdurch nähert sich der mit der Achse fest verbundene Brechkegel fortgesetzt dem feststehenden, kreisförmigen Brecherkörper und zersprengt hierbei das zu brechende Gut. Infolge der ununterbrochenen Brechwirkung besitzen die Rundbrecher eine große Leistungsfähigkeit.


Abb. 185. Rundbrecher.

Zum Vorbrechen mittelharter Stoffe (Kalkmergel, Kohle, Koks u. dgl.) verwendet man Walzenmühlen mit gezahnten Brechwalzen (Abb. 186). Die Brechwalzen bestehen aus einzelnen, je nach dem Verwendungszweck verschieden geformten Zahnscheiben. Von den beiden Brechwalzen wird eine Walze durch ein Rädervorgelege angetrieben, während die andere Walze durch Kuppelräder mit der getriebenen Walze verbunden ist. Die nicht unmittelbar vom Rädervorgelege angetriebene Walze ist verschiebbar und federnd gelagert.

Die Walzenmühlen bilden den Übergang von den Vorbrechern zu den Vorschrotmaschinen. Je nach der eingestellten Spaltweite können sie zum Vorbrechen oder zum Vorschroten benutzt werden. Zum Vorschroten harter Stoffe verwendet man meistens Walzenmühlen (Abb. 187) mit glatten Walzen (vgl. auch Bd. I, 765, Abb. 249, Bd. V, 190, Abb. 44). Die Brechwalzen werden hierbei aus gußglatten Schalenhartgußwalzenmänteln, die auswechselbar auf den Walzenkernen sitzen, gebildet. Der Antrieb der Walzen kann in gleicher Weise wie bei der Walzenmühle mit gezahnten Brechwalzen erfolgen. Bei neueren Bauarten wird jede Walze besonders durch eine Riemenscheibe angetrieben. Hierbei ist dann eine Walze fest gelagert, während die andere Walze


Abb. 186. Walzenmühle mit gezahnten Walzen.


Abb. 187. Walzenmühle mit schwingender Walze.

um einen im Mühlenrahmen liegenden Drehpunkt beim Eindringen von Fremdkörpern in die Mühle oder bei ihrer Überlastung ausschwingen kann.

Vorbrechwalzenmühle und Vorschrotwalzenmühle werden häufig auch zu einer gemeinsamen Maschine, dem Doppelwalzwerk, vereinigt. Dieses besteht aus zwei Paar Brechwalzen, die in einem gemeinsamen Rahmen übereinander gelagert sind und durch ein gemeinsames Rädervorgelege angetrieben werden.

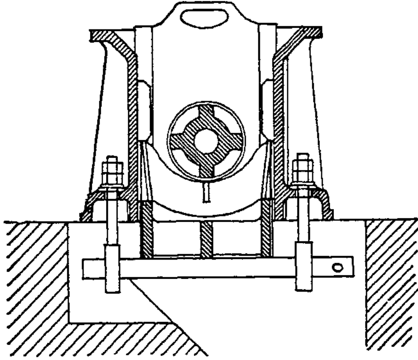


Abb. 188. Brechschnecke.

Die Walzenmühlen werden je nach dem Verwendungszweck in zahlreichen Bauarten ausgeführt. Für weiche Stoffe, wie Ton, Kohle, Ölfrüchte u. dgl., genügt eine leichtere Ausführung. Zum besseren Einziehen des Gutes werden die Walzen auch mit Riffelung oder mit Nocken versehen (Bd. V, 190, Abb. 45).

Neben den Walzenmühlen sind zum Vorschroten harter und weicher Stoffe viele andere Maschinenarten entstanden. Hauptsächlich sind hier die nachfolgenden Maschinenarten zu nennen.

Die Kollergänge. Die Walzen (Läufer) von großem Durchmesser und verhältnismäßig geringer Breite rollen auf einer waagrecht liegenden Bodenplatte. Das auf diese aufgegebene Gut wird durch das Gewicht der Läufer zertrümmert (Bd. V, 188, Abb. 40). Das genügend feine Gut fällt durch Siebroste, die in oder neben der Mahlbahn der Bodenplatte angebracht sind, während das grobe Gut durch ein Scharrwerk ununterbrochen vor die Läufer zur weiteren Zerkleinerung gebracht wird. Der Antrieb der Läufer kann in manigfacher Weise erfolgen. Die häufigste Ausführung ist diejenige mit senkrechter Mittelachse. Diese wird durch einen Kegelradantrieb in drehende Bewegung versetzt und zieht die Läufer mittels sog. Schleppkurbeln nach sich. Für feuchte Stoffe, wie nassen Ton, Lehm u. dgl., dienen die Naßkollergänge, die aber in ihrer Bauart von den Trockenkollergängen nur wenig abweichen.

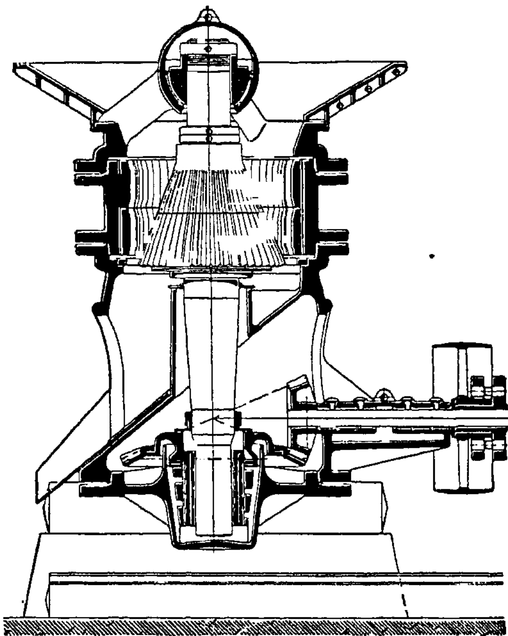


Abb. 189. Glockenmühle.

Die Brechschnecken, auch Schraubenmühlen genannt, bestehen aus einem mit Roststäben versehenen, oben offenen Gehäuse, in welchem sich eine auf der waagrechten Welle sitzende Brechschnecke dreht (Abb. 188). Das der Maschine aufgegebene Gut wird zwischen Brechschnecke und Roststäben zertrümmert und verläßt die Maschine durch die zwischen den Roststäben gebildete Spalte, sobald es genügend fein zerkleinert ist. Auf der Brechschnecke lassen sich nur trockene, mittelharte Stoffe vorschroten.

Die Glockenmühlen (Abb. 189) entsprechen in ihrer Wirkungsweise den im Haushalt allgemein gebräuchlichen Kaffeemühlen. Ein mit Brechzähnen versehener Brechkegel wird durch einen Kegelräderantrieb in drehende Bewegung versetzt und zerkleinert hierdurch das zwischen ihn und den ebenfalls mit Brechzähnen ver-

sehenen, feststehenden Brechmantel gelangende Gut. Die Spaltweite zwischen Brechkegel und Brechmantel ist einstellbar. Die Glockenmühlen dienen ebenfalls zum Vorschroten trockener, mittelharter Stoffe (Gipsherstellung), können aber auch zur Zerkleinerung von Kartoffeln bei der Stärkegewinnung in etwas anderer Form Verwendung finden.

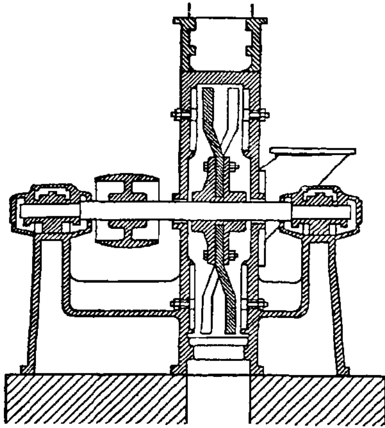


Abb. 190. Schlagkreuzmühle.

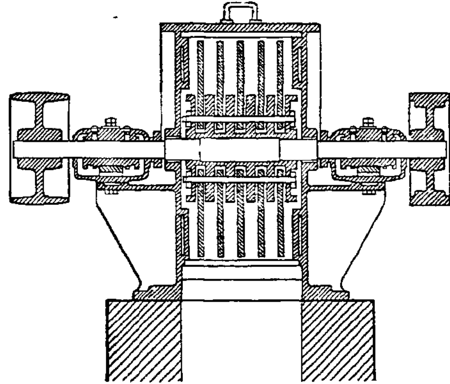
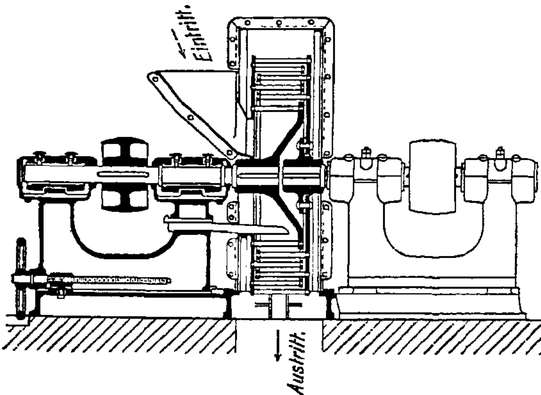


Abb. 191. Hammermühle.

Die Schlagkreuzmühlen (Desaggregatoren). Ein mit großer Geschwindigkeit sich drehendes, fest auf der Antriebswelle sitzendes Schlagkreuz schlägt die seitlich zugeführten Stoffe durch einen am Umfang der Mühle aus einzelnen, dicht nebeneinanderliegenden Stäbchen gebildeten Rost (Abb. 190). Die Spaltweite zwischen den einzelnen Roststäbchen kann durch dickere oder dünnere Zwischenlegblättchen je nach der gewünschten Feinheit das Mahlgutes verändert werden (vgl. auch Bd. V, 191, Abb. 48, Bd. VI, 325, Abb. 110).

Die Hammermühlen gleichen in ihrer Wirkungsweise den Schlagkreuzmühlen. Das feste Schlagkreuz ist hierbei jedoch durch eine größere Anzahl beweglich mit der Achse verbundener Hämmer ersetzt, die sich bei der schnellen Umdrehung



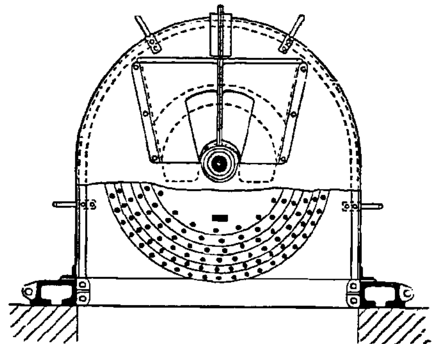


Abb. 192. Schleudermühle (Desintegrator).

der Achse durch die Fliehkraft radial einstellen und das zu zerkleinernde Gut durch die Rostspalten schlagen (Abb. 191). Schlagkreuzmühlen und Hammermühlen werden hauptsächlich zum Schroten mittelharter Stoffe, wie Steinsalz, Kalisalze, Mergel u. dgl., verwendet.

Die Schleudermühlen (Desintegratoren, Abb. 192) bestehen aus 2 sich im entgegengesetzten Sinne drehenden Trommeln. Diese Trommeln werden aus Schlagstiften, die in konzentrischen Ringen angeordnet sind, gebildet. Der Durchmesser

der einzelnen Ringe ist so gewählt, daß die beiden auf den Antriebswellen fliegend angeordneten Trommeln ineinander geschoben werden können. Das zu zerkleinernde Gut wird durch die in entgegengesetzter Richtung sich mit großer Geschwindigkeit drehenden Stabreihen zertrümmert. Die Mühlen werden je nach dem gewünschten Zweck mit 4–6 Stabreihen versehen. Auf Schleudermühlen lassen sich nur weichere Stoffe zerkleinern (Asphalt). Sie finden vielfach auch Anwendung zum Mischen und Auflockern stückig gewordener Stoffe (Superphosphat).

Die Schlagstiftmühlen (Dismembratoren, s. Bd. V, 191, Abb. 46) zerkleinern das Aufgabegut durch Schlagstifte, die in konzentrischen Reihen angeordnet sind. Die konzentrischen Stiftreihen sind abwechselnd auf dem feststehenden seitlichen Verschlußdeckel und einer sich mit großer Geschwindigkeit drehenden Scheibe befestigt. Das Aufgabegut gelangt durch einen am seitlichen Verschlußdeckel angebrachten Trichter in die innerste Stiftreihe und wird zwischen den aneinander vorbeigleitenden Stiftreihen zertrümmert.

Die vorstehend aufgeführten Maschinen liefern ein körniges oder grießiges und je nach der physikalischen Beschaffenheit des Aufgabegutes mit mehr oder weniger Mehl durchsetztes Enderzeugnis, das gegebenenfalls in Sieb- oder Sortiervorrichtungen in verschiedene Kornklassen getrennt oder den Feinmahlmaschinen zur weiteren Verarbeitung zu Mehl oder mehlhaltigem Schlamm zugeführt werden kann. Das Enderzeugnis der Schlagkreuzmühlen, der Hammermühlen, der Schleudermühlen und der Schlagstiftmühlen gilt jedoch in vielen Fällen als fertiges Erzeugnis.

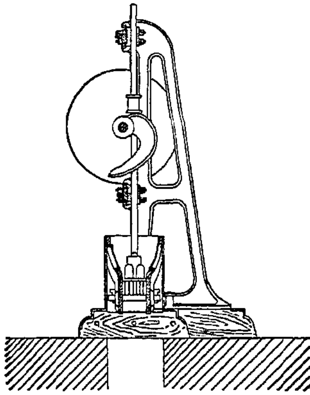


Abb. 193. Pochwerk.

Zur Feinmahlung der vorgebrochenen und geschroteten Stoffe kommen in der Hauptsache die nachfolgend beschriebenen Maschinenarten in Betracht. Der Feinheitsgrad der Vorschrotung des Aufgabegutes richtet sich hierbei sowohl nach der Maschinenart als auch nach dem gewünschten Feinheitsgrad des Enderzeugnisses. Einige dieser Maschinenarten, wie die Pochwerke, die Kugelfallmühlen und die Verbundrohrmühlen, können bis auf Faustgröße vorgebrochene Stoffe ohne weitere Vorschrotung in einem Arbeitsgang zu Mehl bzw. feinem Schlamm vermahlen. Bei den übrigen Maschinen empfiehlt es sich jedoch, das Aufgabegut durch entsprechende Vorschrotung auf etwa Haselnußgröße vorzuzerkleinern. Andererseits können auch einige Maschinenarten, wie die Pochwerke, die Ringmühlen, die Kugelfallmühlen und auch teilweise die Rohrmühlen, als Vorschrotmaschinen zur Herstellung eines bereits feingrießigen Erzeugnisses dienen, das dann besonders in Rohrmühlen zu feinstem Mehl bzw. feinstem Schlamm verarbeitet wird. Es läßt sich hier eine scharfe Grenze zwischen Vorschrotmaschinen und Feinmahlmaschinen nicht ziehen.

Pochwerke (Abb. 193; Bd. II, 694, Abb. 272; 695, Abb. 273). Mehrere in kurzen Zwischenräumen durch eine Daumenwelle gehobene Pochstempel zertrümmern durch ihr Fallgewicht das eingeführte Aufgabegut auf einem im unteren Teil des Pochgehäuses befindlichen Amboß. Das genügend Feine verläßt das Pochwerk durch seitlich am Pochgehäuse angebrachte Siebe. Die Pochwerke finden hauptsächlich in der Erzaufbereitung Anwendung, u. zw. als Naß-Pochwerke, in welchen die Erze unter Zusatz von Wasser zu dem sog. Pochschlamm verarbeitet werden.

Pendelmühlen (Abb. 194). Ein kreuz- oder kugelgelenkartig in der Nabe der Antriebsscheibe aufgehängtes Pendel wird in schnelle Umdrehung versetzt, wodurch sich die fest auf der Pendelachse sitzende Mahlwalze infolge der Fliehkraft gegen den feststehenden Mahlring preßt und auf diesem abrollt. Das zwischen Mahlwalze und Mahlring eingeführte Aufgabegut wird auf diese Weise zerdrückt und zerrieben.

Das bis zu einem gewissen Grade zerkleinerte Gut wird von Ventilatorflügeln, die auf der Pendelachse sitzen, angesaugt und gegen die am Umfang der Mühle sitzenden Feinsiebe geschleudert. Das durch die Siebe gelangende Mehl sammelt sich im unteren Teil der Mühle, während das noch zu grobe Gut wieder zwischen Mahlwalze und Mahlring fällt und hier weiter zerkleinert wird. Aus der Einpendelmühle sind später Mühlen mit 2 und mehr Pendeln entstanden (s. Bd. IV, 31, Abb. 38), die aber in ihrer Mahlwirkung nur wenig von den eben geschilderten Mühlen abweichen.

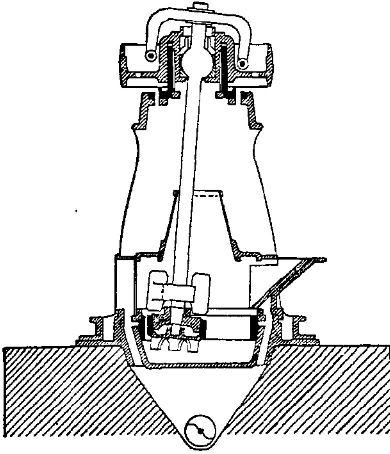


Abb. 194. Pendelmühle.

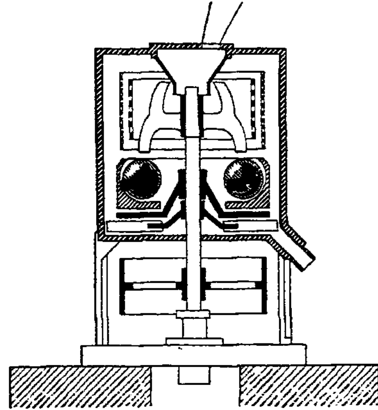


Abb. 195. Horizontalkugelmühle.

Horizontalkugelmühlen (Abb. 195). Bei diesen Maschinen sind die Mahlwalzen der Pendelmühlen durch große Kugeln ersetzt, die von schnell umlaufenden Mitnehmerarmen in rasche Bewegung versetzt werden und infolge der Fliehkraft stark gegen den feststehenden Mahlring drücken und auf diesem abrollen. Das genügend gefeinte Mahlgut wird in gleicher Weise wie bei den Pendelmühlen von Ventilatorflügeln durch die am Umfang der Mühle angebrachten Siebe geschleudert und im unteren Teil der Mühle gesammelt (Bd. VII, 685, Abb. 289).

Ringwalzenmühlen, auch kurz Ringmühlen genannt (Abb. 196; vgl. auch Bd. IV, 31, Abb. 39). 3 Mahlwalzen, von denen die obere fest, die beiden unteren federnd gelagert sind, werden von einem sich frei drehenden Mahlring umgeben. Wird die obere festgelagerte Mahlwalze in schnelle Umdrehung versetzt, so bringt sie gleichzeitig durch die auftretende Reibung den Mahlring in um den Mittelpunkt der Mühle kreisende Bewegung. Der Mahlring seinerseits versetzt die beiden unteren Walzen ebenfalls infolge der durch die Federspannung verursachten Reibung in drehende Bewegung, so daß sich schließlich der Mahlring und alle 3 Walzen in Bewegung befinden. Das Mahlgut wird durch einen seitlichen Einlauf zwischen Mahlwalzen und Mahlring gebracht und durch die Wirkung der Mahlwalzen zerkleinert. Ein Teil des zerkleinerten Gutes verläßt dauernd die Mühle durch die zwischen dem Mahlring und den beiden Gehäusewänden gebildete Spalte und wird, da es in einem Durchgang durch die Mühle nicht genügend fein gemahlen werden kann, über eine Sieb- und Sichtvorrichtung geführt, die das genügend Feine von dem Gröberen trennt. Letzteres gelangt dann von neuem in die Mühle zur weiteren Zerkleinerung. Eine vollständige Mahlgruppe dieser Art besteht aus

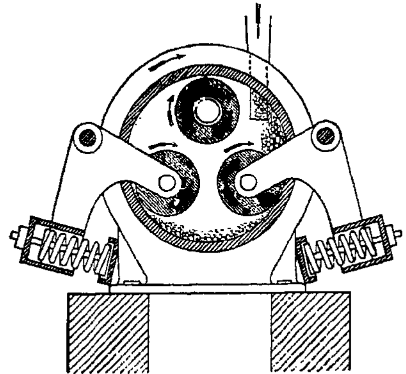


Abb. 196. Ringmühle.

der Ringmühle, einem Becherwerk, welches das aus der Mühle austretende Mahlgut auf den Sichter hebt, und dem Sichter. Von letzterem fließen die ausgeschiedenen Grieße wieder der tiefer stehenden Mühle zu. Zum Sichten des von der Ringmühle kommenden Mahlgutes verwendet man Schrägsiebe und Windsichter. Die Ringmühlen haben besonders in der Düngemittelherstellung Verbreitung gefunden (Bd. IV, 31), u. zw. zum Mahlen der Rohphosphate.

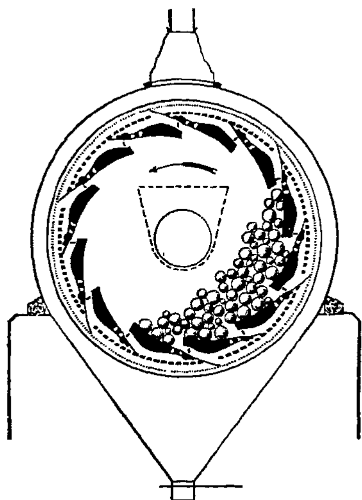


Abb. 197. Kugelfallmühle.

Mahlgänge. Die Bauart und Arbeitsweise der Mahlgänge wurde bereits im Abschnitt Weichmüllerei beschrieben. In der Hartmüllerei verwendet man meistens Unterläufermahlgänge, bei welchen der untere Mahlstein angetrieben wird. Die Mahlgänge finden zur Farbenherstellung (s. Erdfarben, Bd. IV, 469) Verwendung, ferner in der Industrie der Fette und Öle (Bd. V, 187, Abb. 39). Zur Erreichung eines allerfeinsten Mehles werden häufig mehrere Mahlgänge hintereinandergeschaltet. Die Vermahlung kann auch unter Zusatz von Wasser auf nassem Wege in Naßmahlgängen erfolgen.

Kugelfallmühlen, auch kurz Kugelmühlen genannt (Abb. 197). Eine aus einzelnen Mahlplatten bestehende Mahltrommel wird um eine waagrecht gelagerte Achse in langsame Umdrehung versetzt. Die Mahltrommel ist mit einer Anzahl größerer und kleinerer Stahlkugeln gefüllt, die bei der Umdrehung der Mühle durcheinandergeworfen werden und das in die Mahltrommel gelangende Mahlgut zertrümmern. Das genügend feine Mahlgut fällt durch Streulöcher, die sich in den Mahlplatten befinden, und wird auf einer Siebvorrichtung am Umfang der Mahltrommel abgesiebt, wobei sich das genügend feine Gut in dem die Trommel umgebenden Gehäuse sammelt, während das noch nicht genügend feine Mahlgut durch die zwischen den einzelnen Mahlplatten gebildeten Öffnungen in die Mahltrommel zur weiteren Zerkleinerung zurückfließt. Die Kugelmühlen haben eine außerordentliche Verbreitung gefunden. Sie eignen sich zum Mahlen aller Stoffe, deren physikalische Beschaffenheit eine Zerkleinerung bis zu dem pulverförmigen Zustande überhaupt zuläßt.

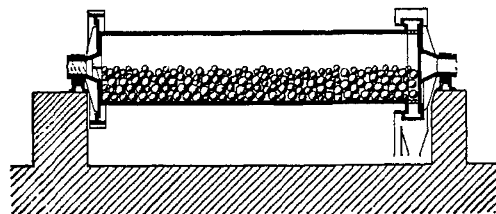


Abb. 198. Rohrmühle.

Zur Vermahlung von Thomasschlacke und Gekrätz aus Gießereien sind Sonderausführungen der Kugelmühlen entstanden, die es gestatten, die nicht mahlfähigen Bestandteile des Aufgabegutes (Eisenrückstände der Thomasschlacke, Metallrückstände des Gekrätzes) von Zeit zu Zeit aus der Mühle zu entfernen.

Die Kugelmühlen werden auch als Naßkugelmühlen gebaut und finden als solche eine ausgedehnte Verwendung in der Erzaufbereitung zum Vermahlen der verschiedensten Erze auf nassem Wege unter Zusatz von Wasser. Die Bauart der Naßkugelmühlen (vgl. Bd. I, 765, Abb. 250, 251) weicht nur wenig von derjenigen der Trockenkugelmühlen ab.

Rohrmühlen (Abb. 198; vgl. auch Bd. I, 768, Abb. 253). Diese bestehen aus einer waagrecht in Zapfen oder auf Rollen gelagerten Mahltrommel, die nahezu bis zur Hälfte des Inhalts mit Mahlkörpern verschiedener Art, wie Stahlkugeln, Flintsteinen u. dgl., gefüllt ist. Die Mahltrommel selbst ist mit eisernen Verschleißplatten oder mit einer Silex-Steinausfütterung versehen. Das zu mahlende Gut wird

durch den hohlen Lagerzapfen am Einlaufende eingeführt und verläßt die Mühle am andern Ende entweder durch den ebenfalls hohlen Lagerzapfen oder durch Öffnungen am Umfang der Mahltrommel. Die Trommel wird durch ein Rädervorgelege in langsame Umdrehung versetzt, wobei das Aufgabegut von den durcheinandergeworfenen Mahlkörpern zerschlagen und zerrieben wird. Die Mahlkörper werden hierbei durch die Fliehkraft und die Reibung an der Trommelwandung gehoben und legen den Weg zum Ausgangspunkt durch freien Fall zurück, nachdem sie sich im oberen Teil der Trommel infolge der zunehmenden Einwirkung der eigenen Schwerkraft von der Trommelwandung losgelöst haben. Die Bewegung des Mahlgutes wird dadurch bewirkt, daß sich das durch das Aufschlagen der Mahlkörper nach allen Richtungen in den freien Raum der Mahltrommel verspritzte Mahlgut hauptsächlich dorthin bewegt, wo es den geringsten Widerstand findet. Für das am Ende der Trommel befindliche Mahlgut bilden die freien Austrittsöffnungen den geringsten Widerstand. Das Mahlgut wird demnach hier die Mühle ungehindert verlassen können, während die nach dem Einlauf zu verspritzten Körnchen einen Widerstand gegen das in die Mühle eintretende Gut finden und von diesem zurückgedrängt werden. Die gleichen Erscheinungen treten gleichzeitig an jeder Stelle der Mahltrommel auf, so daß ein allmähliches, gleichförmiges Wandern des Mahlgutes vom Einlauf- zum Auslaufende eintritt.

Die Rohrmühlen haben infolge ihrer außerordentlichen Betriebssicherheit die weiteste Verbreitung gefunden. Sie werden in den verschiedensten Abmessungen sowohl zum Vormahlen wie auch zum Feinmahlen gebaut. Entsprechend dem beabsichtigten Zweck haben die Mühlen zum Vormahlen gewöhnlich einen größeren Durchmesser und eine geringere Länge, während die Mühlen zum Feinmahlen einen geringeren Durchmesser und eine größere Länge besitzen.

Ein ganz besonderer Vorzug der Rohrmühlen gegenüber anderen Mahlmaschinen liegt in dem Fortfall jeglicher Siebe zur Absiebung des Mahlgutes. Besonders die Mühlen zum Feinmahlen liefern bei genügender Trommellänge ein Mahlerzeugnis von allerhöchster Feinheit ohne jede Siebung. Hierbei arbeitet die Mühle auch als vorzügliche Mischmaschine, was bei gleichzeitiger Vermahlung mehrerer Stoffe häufig von großem Vorteil ist.

In neuerer Zeit hat man die Mühlen zum Vormahlen und Feinmahlen auch zu einer Maschine, der sog. Verbundrohrmühle, auch kurz Verbundmühle (Bd. VII, 685, Abb. 288) genannt, vereinigt. Die Verbundmühle besteht aus einer mit größeren Stahlkugeln gefüllten Vollmahlkammer und einer oder mehreren mit kleineren Mahlkörpern gefüllten Feinmahlkammern. Durch eine besondere Übergangsvorrichtung von der Vor- zu den Feinmahlkammern bleibt das Mahlgut so lange in der Vormahlkammer, bis es genügend vorgemahlen ist, um in den Feinmahlkammern in einem Durchgange ohne weitere Absiebung fein gemahlen werden zu können.

Die Rohrmühlen einschließlich der Verbundmühlen werden sowohl zur Trockenvermahlung wie auch zur Naßvermahlung verwendet. In der Erzaufbereitung (Bd. I, 767) werden die Erze unter erheblichem Wasserzusatz zu einem dünnflüssigen Erzschlamm vermahlen, während in der Zementherstellung (Bd. VII, 684) die Rohstoffe häufig unter geringem Wasserzusatz zu einem zähflüssigen Dickschlamm verarbeitet werden, der dann ohne vorherige Trocknung in die Zementdrehöfen gelangt und in diesen zu Zementklinkern gebrannt wird. In der Erzaufbereitung und der Zementherstellung sind die Rohrmühlen heute die gebräuchlichsten Mahlmaschinen. Sie können auch mit einer Auskleidung aus Kautschuk von etwa 25 *mm* versehen werden (VULCALOCK-Verfahren der B. F. GOODRICH RUBBER CO.). Nach 14monatigem Betrieb überschritt in einer Mühle, die 20500 *kg* Stahlkugeln enthielt, die Abnutzung des Kautschuks nicht 0,4 *mm*, die Leistung der Mühle stieg um 15% (*Chem. metallurg. Engin.* **1926**, 1622; Korrosion **1927**, 31).

Vergleich der Maschinentypen. In den vorstehenden Ausführungen sind die hervorstechendsten Merkmale der hauptsächlichsten Zerkleinerungsmaschinenarten gekennzeichnet worden. Vergleicht man die zur Hervorbringung der Zerkleinerungswirkung angewendeten Mittel der verschiedenen Maschinenarten, so erkennt man leicht 2 Gruppen grundsätzlich verschiedener Art, u. zw. Maschinen, bei denen der Zerkleinerungsvorgang durch eine große Zahl regellos durcheinandergeworfener Mahlkörper erfolgt, und Maschinen, bei welchen die Zerkleinerung nur durch wenige, zwangläufig in Bewegung versetzte Mahlkörper bewirkt wird. Zu der ersteren Gruppe gehören die Kugelfallmühlen und die Rohrmühlen, zu der letzteren Gruppe die übrigen aufgeführten Maschinen. Bei den Vorschrot- und Mahlmaschinen bezeichnet man die Kugelfallmühlen und die Rohrmühlen wegen ihrer geringen Umlaufzahl in der Zeiteinheit auch als langsam laufende Maschinen, während man im Gegensatz hierzu die übrigen Maschinenarten als schnell laufende Maschinen ansieht. Es ist einleuchtend, daß sich der bei jeder Zerkleinerungsmaschine auftretende starke Verschleiß der arbeitenden Teile bei den schnell laufenden Maschinen infolge der geringen Zahl der Mahlkörper in kürzerer Zeit und infolge der zwangläufigen Führung in unangenehmerer Weise bemerkbar machen muß als bei den langsam laufenden Maschinen, den Kugel- und Rohrmühlen. Während die schnell laufenden Maschinen mit zunehmendem Verschleiß der Mahlkörper sehr häufig in ihrer Leistungsfähigkeit zurückgehen, können die Kugel- und Rohrmühlen mühelos in einem Zustande gleichbleibender Leistungsfähigkeit erhalten werden, indem man von Zeit zu Zeit eine dem eingetretenen Verschleiß entsprechende Menge neuer Mahlkörper hinzufügt. Die Mahlkörper der schnell laufenden Maschinen können aus wirtschaftlichen Gründen nur in größeren Zeitabschnitten ausgewechselt werden, nachdem man sich häufig schon längere Zeit vorher mit einem Rückgang der Mahlleistung hat abfinden müssen.

Ein weiterer Vorzug der Kugel- und Rohrmühlen gegenüber den schnell laufenden Maschinen liegt ferner in der Unempfindlichkeit gegen Fremdkörper, die mit dem Aufgabegut in die Mühle gelangen. Schrauben, Muttern oder sonstige Eisenstücke schaden den Mühlen nichts, sondern nehmen, wie die übrigen Mahlkörper, an dem Mahlvorgang teil. Bei Verwendung schnell laufender Maschinen dagegen ist es überall dort, wo das Aufgabegut durch Eisenstücke verunreinigt ist, angebracht, derartige Fremdkörper durch Vorschalten eines Magnetscheiders von der Maschine fernzuhalten, da das Eindringen solcher Fremdkörper in die Mühle zu unangenehmen Betriebsstörungen führen kann.

Diesen Vorzügen der langsam laufenden Maschinen steht nun auch ein Nachteil gegenüber. Die Kugel- und Rohrmühlen benötigen zur Durchführung des Mahlvorgangs im allgemeinen mehr Kraft als die schnell laufenden Maschinen. Man hat diesen Übelstand dadurch zu beseitigen versucht, daß man die Kugel- und Rohrmühle als Grobmahlmaschine arbeiten läßt und das in dem so gewonnenen Mahlgut enthaltene Feinmehl durch einen Windsichter ausscheidet. Ein solches Mahlsystem besteht dabei, wie bei der Ringmühle, aus der Kugel- oder Rohrmühle, dem Becherwerk und dem Windsichter. Hierdurch geht dann allerdings die Einheitlichkeit der Maschine verloren, und die Anlage wird mit Rücksicht auf die kostspieligen baulichen Teile zur Unterbringung des Windsichters und des Becherwerkes teurer als eine Einrichtung ohne besondere Sichtvorrichtung. Da durch die Aufstellung des Becherwerkes und des Windsichters auch die Betriebssicherheit der Gesamtanlage gegenüber der einfachen Kugel- oder Rohrmühle geringer ist, so gibt man trotz des etwas höheren Kraftbedarfs in sehr vielen Fällen der in ihrer Einfachheit unübertroffenen Kugel- oder Rohrmühle ohne besondere Sichtung den Vorzug. Gerade diejenigen Werke, die ungeheure Mengen Rohstoffe und Fertigerzeugnisse zu feinstem Mehl vermahlen müssen, benutzen mit Vorliebe die Rohrmühlen, u. zw. besonders die Verbundmühlen, mit denen die auf Vorbrechern gebrochenen Stoffe

in einem Arbeitsgang zu der gewünschten Feinheit ohne jegliche Sichtung vermahlen werden können. Hier ist eben die außerordentliche Betriebssicherheit dieser Maschine von ausschlaggebender Bedeutung.

Kolloidmühlen s. Bd. VI, 725.

Literatur: HUGO FISCHER, Technologie des Scheidens, Mischens und Zerkleinerns. Leipzig 1920. – CARL NASKE, Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen, 4. Aufl. Leipzig 1926. – E. C. BLANC, Concasseurs, Broyeurs et Tamiseurs. Toulon 1922; Deutsche Bearbeitung von H. ECKHARDT, Technologie der Brecher, Mühlen und Siebvorrichtungen. Berlin 1928. *Carl Mittag.*

Zersetzungsdruck (Dissoziationsdruck). Zerfällt eine Substanz unter Gasentwicklung, so entspricht, wenn dieser Vorgang umkehrbar ist, jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtsdruck des Gases. Ein Beispiel ist das Kalkbrennen: $CaCO_3 \leftrightarrows CaO + CO_2$. Hier beträgt z. B. bei 750° der Zersetzungsdruck des Kohlendioxyds 100 *mm*, bei 910° 755 *mm* Quecksilber. Wenn der Druck des Kohlendioxyds künstlich über den Zersetzungsdruck erhöht wird, so geht die Zersetzung zurück. Die Ermittlung der Zersetzungsdrucke ist oft sehr schwierig, weil sich das Gleichgewicht zwischen Gas und fester Substanz meist sehr langsam und nicht selten unvollständig einstellt.

Literatur: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin 1923. S. 1404 bis 1416. *K. Arndt.*

Zersetzungsspannung. Wenn man zwischen 2 unangreifbaren Elektroden (z. B. aus Platin) Strom durch eine Lösung schickt, so bedarf es einer bestimmten Spannung, z. B. für normale Silbernitratlösung 0,70 *V*, um einen dauernden Strom zu unterhalten und den Elektrolyten dauernd zu zersetzen. Diesen Zersetzungswert kann man feststellen, indem man die an die Zersetzungszelle gelegte Spannung von einem tieferen Werte aus schrittweise steigert und gleichzeitig die Stromstärke vermerkt. Bei der zeichnerischen Darstellung der Stromspannungskurve tritt dann an der betreffenden Stelle ein mehr oder minder scharfer Knick auf. *K. Arndt.*

Zerstäuber s. Düsen, Bd. VI, 91, und Schwefelsäure, Bd. IX, 293, 298.

Zeugdruck s. Druckerei, Bd. III, 747.

Zibosal (CHEMISCHE FABRIK HAIDLE UND MAIER. Stuttgart), Doppelverbindung der Salicyl- und Borsäure mit Zink. Weißes geruchloses Pulver, angewendet als Antisepticum. *Dohrn.*

Ziegel, Tonwaren, Bd. X, 48.

Zimtaldehyd s. Bd. VII, 814; **Zimtalkohol**, Bd. VIII, 796; **Zimtsäure** s. Bd. VIII, 840.

Zink, *Zn*, Atomgewicht 65,37, ist ein Metall von bläulichgrauweißem und starkem Metallglanz. Aus sprunghaften Änderungen von Eigenschaften des Zinks hat man auf die Existenz verschiedener Modifikationen desselben geschlossen. Es werden meist 1 oder 2 Umwandlungspunkte angegeben, die in der Gegend von 170° und 320° liegen. Der Zustand bis zum ersten Umwandlungspunkt wird mit α, von dort bis zum zweiten Umwandlungspunkt mit β, über letzteren hinaus mit γ bezeichnet. Zink würde dann als ein metallstabiles System zu betrachten sein. Die bei hoher Temperatur gebildete Modifikation wandelt sich nach diesen Angaben nur langsam in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form um. Nach COHEN und INOUYE (*Ztschr. physikal. Chem.* **71**, 306 [1910]) stellt kalt bearbeitetes Metall einen forcierten instabilen Zustand dar. Der stabile Zustand kann durch Ätzen herbeigeführt werden. Durch Infektion läßt sich dieser Zustand von der geätzten Stelle auf eine andere forcierte Platte übertragen. Nach den neuesten Untersuchungen kommt das Zink nicht in verschiedenen Modifikationen vor; es sind nach diesen Untersuchungen die beobachteten Änderungen des Verhaltens des Zinkes auf Rekrystallisation oder auf die Wirkung gelöster Fremdmetalle zurückzuführen.

Zink krystallisiert hexagonal; ob außer der hexagonalen noch eine reguläre Modifikation besteht, ist fraglich. Der Bruch des Zinks ist an dicken Stücken großblättrig mit schiefwinkliger Streifung auf den spiegelnden Flächen. Die Bruchoberfläche von reinem Zink zeigt große bläulichweiße Krystalle. Die Beschaffenheit des Bruches hängt von der Temperatur ab, bei welcher es gegossen worden ist, ohne Rücksicht darauf, ob es langsam oder rasch erkaltet ist, großblättrig, wenn das flüssige Metall vor dem Gießen bis auf Rotglut erhitzt war, dagegen feinkörnig, wenn das flüssige Metall bei einer den *Schmelzp.* nicht wesentlich übersteigenden Temperatur gegossen wurde. Verunreinigungen des Zinks beeinflussen das Gefügebild. Durch Walzen wird das gegossene Zink in seinem Gefüge verändert; die Polyeder werden zertrümmert, und es erscheint schließlich eine gleichmäßige feine Körnung. Erhitzen stellt bei heißgewalztem Zink das krystalline Gefüge des gegossenen Metalls wieder her. Die Rekrystallisation tritt bei Walzzink schon beim Erwärmen auf 150^0 ein und ist bei 220—250^0 vollständig (H. BEHRENS, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg und Leipzig **1894**, 55). Nach TAMMANN (Nachr. Göttinger Gesellschaft 1918, 1) wird bei 75^0 die Rekrystallisation reinen Zinks durch Bildung relativ großer Krystalle eingeleitet; mit wachsender Temperatur nimmt aber ihre Größe bis 250^0 ab, um dann langsam und von 350^0 ab schneller zu wachsen. Verunreinigungen des Zinks spielen bei diesen Erscheinungen eine Rolle. Im rekrystallisierten Zink herrscht regelloses krystallines Gefüge vor. Über Rekrystallisation des kaltgewalzten Zinks s. G. MASING, Internat. Ztschr. f. Metallkunde **12**, 457 [1920]; **13**, 425 [1921].

Die Härte des Zinks liegt zwischen der des Silbers und des Kupfers. Für gegossenes Zink ist die Kugeldruckhärte (BRINELL-Härte) 38,2, für auf 80^0 erwärmtes Zink 64,5, für gutes Walzzink 44—52, für Preßzink 40—50. Verunreinigungen erhöhen im allgemeinen die Härte des Zinks. Durch einen mäßigen Blei- oder Zinnzusatz wird die Härte nur wenig beeinflußt; Antimon und Kupfer erhöhen die Härte beträchtlich, am stärksten Magnesium. Die Härte des gewalzten Zinks geht beim Anlassen infolge von Rekrystallisation allmählich wieder auf die des gegossenen Zinks zurück.

Die Dichte des Zinks ist nach KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **1902**, 280) gegossen $D_4^{20} = 6{,}9225$, nach Druckwirkung von 4000—10 000 *Atm.* 7,12722. Die Dichte des flüssigen Zinks fällt von 7,2 im festen Zustande auf 6,48 im flüssigen Zustande, von 6,92 beim Schmelzen auf 6,81 bei 600^0, 6,57 bei 800^0, 6,53 bei 918^0.

Nach L. HOLLBORN und F. HENNING liegt der Schmelzpunkt des Zinks bei 419,4^0. Der *Kp* unter 760 *mm* liegt, aus der Dampfdruckkurve von RUFF und BERGDAHL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **106**, 76) interpoliert, bei 930^0. Die Schmelzwärme beträgt 29,86 *cal./g* oder 1,92 *Kcal./g-At.*, die Verdampfungswärme ist berechnet aus Dampfdruckmessungen von JOHNSON 451 *cal.*, von BARUS 388 *cal.* Spezifische Wärme ist für reinstes Zink bei 18^0 0,0925, zwischen 0^0 und 100^0 0,09356, zwischen 110 und 300^0 0,105, zwischen 300^0 und 400^0 0,122; die absolute Wärmeleitfähigkeit von reinstem Zink beträgt bei 18^0 0,2652, bei 100^0 0,2619, die relative Wärmeleitfähigkeit (*Ag* = 100) für *Zn* 28,1. Beträgt die Wärmeleitfähigkeit für horizontal gegossenes Zink 60,8, so ist sie für vertikal gegossenes 62,8, für gewalztes 64,1, als Folge der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Der lineare Ausdehnungskoeffizient wird für 1^0 mit 0,00002905, der kubische mit 0,000089 angegeben. Nach HOFFMANN und STAHL (*Metall u. Erz* **21**, 22 [1924]) besitzt ein Handelsfeinzink mit 99,882% *Zn*, 0,033% *Pb*, 0,065% *Cd*, 0,020% *Fe* die Dichte D_4^0 7,158, D_4^{463} 6,684; die kubische Schwindung beträgt für dieses Zink per 1^0 0,0001590 für den Temperaturbereich von 0—463^0. Die relative elektrische Leitfähigkeit (*Ag* = 100) ist 20,991. Das Normalpotential des Zinks ist nach HORSCH bei 25^0 0,758 ± 0,002 *V.*

Die Dampfdrucke des Zinks zeigt folgende Tabelle von RICHARDS, Metallurgical Calculations, S. 575.

Tabelle der Dampfdrucke.

Dampfdruck in *mm Hg*	°C	Dampfdruck in *mm Hg*	°C	Dampfdruck in *mm Hg*	°C	Dampfdruck in *Atm.*	°C
0,0002	248	1,24	496	75,75	726	2,1	1012
0,0005	267	1,93	516	96,73	745	4,25	1107
0,0013	286	2,93	535	123,0	764	8,0	1203
0,0029	305	4,38	554	155,0	783	13,8	1298
0,0063	324	6,41	573	195,0	802	22,3	1394
0,013	344	9,23	592	242,0	821	34,0	1489
0,026	363	14,84	611	300,0	840	50,0	1585
0,050	382	19,90	630	369,0	859	72,0	1680
0,093	401	26,35	649	451,0	878	102,0	1776
0,165	420	34,70	668	548,0	897	137,5	1871
0,285	439	45,35	687	663,0	915	162,0	1928
0,478	458	58,82	706	760,0	930		
0,779	477						

Zn und *Cd* zeigen jedoch bereits 150° unterhalb ihrer Siedepunkte Verdampfungserscheinungen nach RICHARDS, Metallurgical Calculations.

Mechanische Eigenschaften. Reines Zink läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur schmieden, ohne an den Kanten zu bersten; es verträgt auch bei gewöhnlicher Temperatur das Auswalzen zu ziemlich dünnen Platten. Die Bruchdehnung nimmt bei reinem Zink mit wachsender Temperatur zu, zeigt jedoch kein Maximum bei 150° wie das technische Walzzink; Elektrolytzink ist in der Abscheidungsform so spröde, daß es beim Schneiden mit der Schere zerspringt. Gegossenes Raffinadezink zeigt fast gar keine Dehnung. Handelszink ist bei 100—150° geschmeidig und walzfähig und kann auch zu Draht ausgezogen werden. Zwischen 110° und 135° ist das Raffinadezink weniger plastisch als in den Temperaturbereichen von 90—110° und 135—170°. Bei 205° wird Handelszink wieder spröde und kann in einem bis zu dieser Temperatur erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestoßen werden. Je reiner das Zink ist, desto leichter läßt es sich auswalzen. Durch Verunreinigung mit anderen Metallen wird die Walzbarkeit stark vermindert. Die Zugfestigkeit beträgt bei 20° rund 19,0 kg/mm^2.

Chemisches Verhalten. Das Zink gehört nach seiner Stellung in der Spannungsreihe zu den unedlen Elementen, die bei Gegenwart eines Elektrolyten starken Zersetzungserscheinungen unterliegen müssen. Nur dem Umstande, daß sich das Metall in vielen Fällen mit Schutzschichten überzieht, verdankt es seine Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete des Korrosionsschutzes und als der Atmosphäre ausgesetzter Baustoff. In trockener Luft bleibt Zink bei gewöhnlicher Temperatur völlig unverändert; an feuchter Luft bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von Hydroxyd oder wasserhaltigem basischen Carbonat, die es vor weiterem Angriff schützt. Bewegte Luft wirkt schneller oxydierend als ruhende. Anwesenheit von Schwefeldioxyd beschleunigt den Angriff, während sich bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff eine schützende Schicht von Zinksulfid bildet. Trockene Halogene sind auf Zink bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß, feuchte greifen rasch an. In reinem Wasser erleidet Zink keine Veränderung; Zink bedeckt sich in Berührung mit lufthaltigem Wasser mit basischem Carbonat, das es vor weiterer Zersetzung schützt. Regenwasser greift Zink infolge seines Gehaltes an Kohlensäure und Ammoniak stark an, wenn es lange mit ihm in Berührung bleibt. Ammoniak und auch andere ammoniakhaltige Stoffe beschleunigen in wässeriger Lösung die Einwirkung auf Zink, da wahrscheinlich Ammoniak das Ablösen des gebildeten Hydroxyds vom Metall begünstigt. Mit zunehmender Menge der Verunreinigungen im Zink wird es vom Wasser stärker angegriffen; doch bilden sich auch hier schützende Deckschichten, die den Angriff wesentlich einschränken oder verhindern.

Hartes Brunnenwasser soll bei geringem Gehalt an Chloriden und Sulfaten nicht einwirken, weiches dagegen umsomehr, je mehr Nitrate, Sulfate und Chloride darin enthalten sind, also Salze, die lösend auf die sich bildenden Deckschichten wirken, weniger, wenn Phosphate und Carbonate in der Lösung vorhanden sind, die die Schutzschichtenbildung begünstigen; gegen Leitungswasser ist das Zink praktisch beständig. Im Seewasser entstehen Carbonate, Hydroxyde und Oxychloride, die eine dichte festhaftende Schicht bilden, die selbst von stark strömendem Wasser nicht zerstört wird.

Von den Verunreinigungen, die häufig im Zink vorhanden sind, üben *Cd* bis 0,51%, *Pb* bis 1,54%, *Fe* bis 0,34% keinen wesentlichen Einfluß auf die Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse aus. Bei geringen Kupfergehalten bildet sich ein gleichmäßiger schwarzer Überzug, der schützend wirkt. Ungünstig auf die Beständigkeit wirkt *Sb* bereits bei 0,07%, während bei Zink mit 0,09% *As* kein beschleunigter Angriff durch Atmosphärilien festgestellt worden ist.

An der Luft auf 500° erhitzt, verbrennt das Zink mit helleuchtender bläulichgrünlicher Flamme zu Zinkoxyd. Die sich auf dem geschmolzenen Zink bildende abziehbare Schicht besteht aus einem Gemenge von Oxyd und Metall. Sie schützt, obwohl sie sehr dünn ist, das Zink vor weiterer Oxydation. Wasserdampf wird von rotglühendem Zink unter Bildung von Wasserstoff und Zinkoxyd zerlegt. Fein verteiltes Zink, Zinkstaub, ist chemisch sehr reaktionsfähig. Es zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff, wobei eine bedeutende Wärmeentwicklung auftritt, so daß sich der Zinkstaub bei Luftzutritt und feuchter Lagerung selbst entzünden kann.

Zink löst sich in Säuren leicht auf. Der Verlauf des Lösevorganges hängt wesentlich von der chemischen Beschaffenheit des Zinks ab. Reines Zink ist ziemlich schwer löslich, selbst in starken Säuren. Nach CENTNERSWER (*Ztschr. physikal. Chem.* **92**, 580 [1918]) wird absolut reines Zink von starken Säuren mittlerer Konzentration wahrscheinlich gar nicht angegriffen. Von kochender, verdünnter Schwefelsäure und von Salpetersäure wird auch reines Zink gelöst. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Zinksorte hängt in hohem Grade von größeren oder geringeren Mengen von Verunreinigungen durch andere Metalle ab. Zink mit 0,32—0,51% *Cd* löst sich 2—3mal so leicht wie reines Zink; analog wirkt ein Eisengehalt. Sehr stark erhöht wird die Angreifbarkeit durch *As* und *Sb*, auch durch *Sn*, weniger stark durch *Cu*. Der Einfluß der Verunreinigungen des Zinks auf die Löslichkeit in Säuren hängt nach COEHN, CASPARI (*Ztschr. Elektrochem.* **6**, 38 [1899]) mit der Überspannung des Wasserstoffs an den einzelnen Metallen zusammen. Die hohe Überspannung an Zink, 0,7 *V*, die geringe an *Cu* und *Ag*, 0,23 und 0,15 *V*, bewirkt die Leichtlöslichkeit von Zink in Berührung mit diesen Metallen; dagegen erschwert *Hg* mit seiner hohen Überspannung, 0,78 *V*, das Lösen des Zinks, während platiniertes Zink sich stürmisch löst, da Platin keine Überspannung besitzt. Alkalien lösen Zink umso schwieriger auf, je reiner es ist, unter Bildung von Zinkaten und Entwicklung von Wasserstoff.

Für die Einwirkung von Salzlösungen — außer Seewasser — auf Zink ist ebenfalls die Art der gebildeten Korrosionsprodukte wesentlich für den Fortgang der Korrosion. Bilden sich festhaftende Schutzschichten, wie z. B. bei Gegenwart von Kohlen- oder Phosphorsäure, so gelangt der Angriff bald zum Stillstand während durch Chloride und Sulfate eine weitgehende Zerstörung des Metalles bedingt ist, so daß das Zink in diesen Lösungen nur beschränkt haltbar ist. Aus neutralen Salzlösungen von Metallen, die nach ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe ein edleres Potential als Zink haben, werden durch Zink die Metalle abgeschieden, während Zink in Lösung geht.

Geschichtliches. Im Altertum war das Zink als Metall noch nicht bekannt. Dagegen benutzten die Alten schon seine Erze, namentlich den Galmei, zur Erzeugung von Messing, das die Alten bereits zu gewinnen verstanden und vielfach verwendeten. Das Pseudoargyrus des STRABO, welches als das Metall Zink angesprochen worden ist, ist kein Zink. Aus den Zinkerzen gewannen die Alten

durch Erhitzen mit reduzierenden Zusätzen den Pompholyx, Zinkoxyd, und Spados, den dunklen zinkhaltigen Ofenbruch. Mit Hilfe dieser Materialien, die man beim Verschmelzen von Kupfererzen und von Kupfer diesen zusetzte, färbte man das Kupfer goldgelb, erzeugte man Messing. Diese Legierung wurde zu Schmucksachen verwendet, wie aus Stellen bei HOMER, HESIOD, PLATO und PLINIUS hervorgeht. ARISTOTELES unterscheidet ausdrücklich Messing und Bronze und teilt mit, daß durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit einem bei den Mossynöken am Schwarzen Meer vorkommenden Erze ein sehr glänzendes und helles Metall entstehe. Diese gelbfärbende Erde wird von DIOSKORIDES mit τὸ λευκόν, von PLINIUS mit cadmia bezeichnet. DIOSKORIDES berichtet, daß die Cadmia aus einem dem Pyrit ähnlichen Mineral (wahrscheinlich Blende) gewonnen werde, indem man die erhaltene stückige Masse aus dem Schmelzofen auskratze oder sie am Boden zusammenfege. Durch Erhitzen der Cadmia mit Kohle und Kondensation der Dämpfe in Kammern werde ein fettartiger Hüttenrauch „nix alba" erhalten, der, gewaschen und geschlämmt, ein geschätztes Heilpulver ergäbe (E. O. v. LIPPMANN, *Ztschr. angew. Chem.* 18, 1212 [1905]).

Diese Kenntnisse gingen später wieder verloren. Erst im 15. Jahrhundert findet sich in den Schriften von BASILIUS VALENTINUS der Name Zink wieder. PARACELSUS (1493–1541) verwendet das Wort Zinck oder Zincken für Erze, z. B. Galmei, wegen ihrer zackigen, zinkigen Ausbildung. Verwechslungen des Metalls mit anderen Metallen und mit dem Erz sind bei AGRICOLA (1494–1555), FABRICIUS (1565), MATTHESIUS (1578), LIBAVIUS (1596) und LÖHNEYS (1617) die Regel. CHR. BERWARDUS und LÖHNEYS beschreiben die Herstellung eines weißlichen Metalls aus Rammelsberger Erzen, das härter und spröder als Zinn sei. Aber erst GLAUBER weist 1657 mit Sicherheit nach, daß Galmei ein Zinkmineral sei. KUNKEL erklärte 1700 und STAHL 1718, daß bei der Messingherstellung aus Kupfer und Galmei zunächst ein Metall entstehe und daß dieses Metall Zink das Metall des Galmeis sei. 1721 stellte HENCKEL Zink aus Galmei nach einem Geheimverfahren her; 1742 gewann V. SWAB und 1746 unabhängig von ihm MARGGRAF Zink durch Reduktion des Galmeis in geschlossenen Gefäßen.

Bis Ende des 18. Jahrhunderts wurde der Zinkverbrauch Europas durch Einfuhr aus Ostindien („indisches Zinn") gedeckt. Die technische Darstellung in größerem Maßstabe hat in Europa schon 1730 durch ISAAC LAWSON, der in England auf Grund von Berichten aus Ostindien in Tiegeln Zink im großen darstellte, begonnen. 1743 wurde von JOHN CHAMPIAN bei Bristol eine Hütte von jährlich 200 *t* Zinkproduktion. auf Grund des ihm 1739 erteilten Patents zur Darstellung von Zink „per descensum" errichtet. 1758 ließ er sich auch die Gewinnung des Zinks aus Blende patentieren. Diese Herstellungsarten wurden in Öfen vorgenommen, die den Glasöfen glichen und sehr unrationell arbeiteten. Das schon 1798 in Schlesien entdeckte Prinzip der Verwendung von Muffeln fand in England erst 1835 durch VIVIAN in Swansea Eingang. Ein dem englischen ähnliches Verfahren führte Bergrat DILLIGER 1799 zu Döllach und 1801 zu Dellach in Kärnten ein. Wegen Unrentabilität mußte aber 1830 der Betrieb dieser Hütten eingestellt werden.

Das Verdienst, das Prinzip der Methode, auf dem das moderne Zinkgewinnungsverfahren beruht, nämlich der Verwendung von Muffeln, entdeckt zu haben, gebührt dem PLESSischen Hüttenmeister RUHBERG, der 1798 auf der Glashütte zu Wessola seine Zinkgewinnungsversuche in Muffeln erst aus Gichtschwamm und Ofenbruch der Hochöfen, später auch aus gebranntem Galmei begann. 1805 befaßte sich auch KARSTEN mit diesem Herstellungsverfahren, und auf Grund der von beiden geleisteten Arbeiten wurden die Friedenshütte zu Chorzow und 1809 die Königliche Zinkhütte Lydognia bei Königshütte in Betrieb genommen, die auch schon in geringem Umfange Blende verhütteten. Der erste Direktor FREYTAG schuf hier in den Jahren 1808–1817 den Typus des schlesischen Ofens mit 10 Muffeln. In Schlesien wurde bei Jägerndorf schon seit 1560 Galmei zur Messingdarstellung gefördert. GEORG V. GIESCHE erhielt 1704 ein Privileg auf den Galmeibergbau, nachdem er schon seit 1701 auf der Grube Scharley, die seit 1200 auf Bleiglanz betrieben wurde, Galmei gefördert hatte; 1809 errichteten GEORG V. GIESCHES ERBEN einen 4muffligen Ofen in Scharley und 1810 die Sigismundhütte einen solchen mit 10 Muffeln. Es folgt nun eine Periode, in der überall neue Zinkhütten entstanden, die zu einer Überproduktion führten und damit einen Preissturz des Zinks veranlaßten, der vielen Hütten den Ruin brachte. Die Produktion Schlesiens erreichte 1824 schon 10 515 *t*; der Preis pro Zentner sank auf 9 M. Eine ähnliche wirtschaftliche Lage wiederholte sich in den Jahren 1884 und 1885. Durch Verbesserungen an den Öfen und Feuerungen konnte seit 1830 die Zahl der Muffeln in einem Ofen von 10 bis auf schließlich 56 bei Regenerativgasfeuerung gesteigert werden. Die Folge war eine gesteigerte Produktion bis 1864; dann trat infolge Mangels an hochwertigem Galmei ein Stillstand ein, und seit 1874, als man immer mehr zur Blendeverhüttung überging, kann ein stetes Steigen der Produktion in Schlesien beobachtet werden. Die Einrichtung rationeller Erzwäschen, Erbauung von Blenderöstanlagen erst ohne, später mit Schwefelsäuregewinnung, Vervollkommnung der Öfen und Feuerungen, der Muffeln und Vorlagen kennzeichnen diese Periode des Aufschwunges.

In Belgien gelang es dem Abbé JEAN DANIEL DONY im Jahre 1805, Zink im großen herzustellen, nachdem er 25 Jahre unermüdlich an dem Problem gearbeitet hatte. 1807 errichtete er zu St. Leonhard bei Lüttich eine kleine Hütte mit 3–4 Reihen übereinanderliegender Röhren. Das erforderliche Erz lieferten die seit dem 7. Jahrhundert betriebenen Gruben des Altenbergs bei Moresnet. Trotzdem hier durchaus zufriedenstellende Resultate für den praktischen Großbetrieb erreicht wurden, war DONY gezwungen, 1818 sein Unternehmen wegen Mangels an Betriebskapital an DOMINIKUS MOSSELMANN zu verkaufen. Dieser erweiterte das Unternehmen so, daß er 1831 zu St. Leonhard 15 Reduktionsöfen und 1836 zu Angleur eine Hütte mit 40 Öfen und zu Moresnet eine solche mit 14 Öfen besaß. Aber auch diesem war trotz redlichen Mühens der Erfolg versagt. Die Früchte seines Schaffens fielen erst seinen Erben zu, die 1837 die SOCIÉTÉ ANONYME DE VIEILLE MONTAGNE, die Gesellschaft des Alten Berges, welche heute die größte Zinkproduzentin der Welt ist, mit 7 Million. Fr. gründeten. Auf Grund der praktischen Erfahrungen der schlesischen Methode, nach welcher nur arme

Erze, und der belgischen Methode, nach der nur reiche Erze mit Vorteil verarbeitet werden konnten, entwickelte sich das heute gebräuchliche Herstellungsverfahren nach dem sog. schlesisch-belgischen, rheinischen System in mehretagigen Muffelöfen, die zuerst am Rhein ausgebildet wurden, wo man 1852 Blende entdeckt hatte. Hier wurden auch zuerst die grundlegenden Blenderöstversuche von GERSTENHÖFER, HASENCLEVER-HELBIG, LIEBIG-EICHHORN in den Jahren 1870–1880 gemacht.

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurde 1838 das erste Zink auf dem United States Arsenal in Washington zur Herstellung von Messing für Gewichte und Hohlmaße hergestellt. Regelmäßig arbeitende Betriebe wurden aber erst 1846 von FOWLER und 1850 von der NEW JERSEY ZINC CO. mit belgischen Öfen eingerichtet. 1856 führten MATTHIESSEN und HEGELER die schlesische Methode ein, und sie gewannen seit 1862 in La Salle, Ill., im Großbetriebe Zink. Bald ging man allgemein in den Vereinigten Staaten zur belgischen Methode über. Seit 1898 wurde zur Heizung sowohl der Reduktionsöfen als auch der Röstöfen mit wechselndem Erfolge Naturgas angewendet. 1907 überholten die Vereinigten Staaten Deutschland in der Zinkproduktion, und sie sind seitdem der Hauptproduzent an Zink. In neuester Zeit hat man in den Vereinigten Staaten in großem Maßstabe die Erzeugung von Zink mit Hilfe der Elektrolyse zur Einführung gebracht.

Die Zinkindustrie Frankreichs kam erst seit 1871 zur Bedeutung. In Spanien besteht nur eine Hütte, die seit 1854 betrieben wird und z. Z. eine Produktion von etwa 10 000 *t* hat. Die Zinkhütten Hollands in Dorplain-Budel, Overpelt und Lommel sind jüngere Gründungen. Trotz des Vorkommens reicher Galmeilager auf Sardinien ist in Italien nur vorübergehend in Monteponi Zink hergestellt worden. Seit 1913 ist Japan in die Reihe der Zinkproduzenten eingetreten; es hat bis 1917 eine Produktion von 55 000 *t* erreicht. Seit den Neunzigerjahren des vorigen Jahrhunderts wird auch in Australien Zink in immer steigendem Maße gewonnen.

Vorkommen. Zink ist auf der ganzen Erde verbreitet. Das einzige primäre Zinkerz ist die Zinkblende. Die anderen Zinkerze gehören der Oxydationszone an. Am wichtigsten für die Zinkerzproduktion sind die metasomatischen Lagerstätten, wie sie in Missouri und Kansas, U. S. A., sowie in Oberschlesien vorkommen, dann das Vorkommen von Zinkerzen auf Gängen. Fast stets kommen Bleierze in größerer Menge mit den Zinkerzen zusammen vor, so daß beide Metalle fast überall auf den gleichen Lagerstätten gewonnen werden. Für die Verhüttung kommen als wichtigste Zinkerze in Frage:

Zinkblende, Blende, Sphalerit, ZnS, mit 67% Zn und 33% S, krystallisiert regulär, tetraëdrisch und tritt in gut ausgebildeten Krystallen, wie auch in derben Massen auf, die dann meist blättrige, dichte faserige, radialstrahlende, nierenförmige oder traubige Struktur zeigen. Die letzteren, Arsenblende, heißen Schalenblenden. *D* 3,9–4,1; der Bruch ist muschelig. Die Farbe des Erzes ist meist braun bis schwarz, aber auch reingelb, Honigblende, grünlich, rötlich; selten ist es farblos. Die dunkleren Färbungen rühren vom Eisengehalt her, der bis 18% steigen kann. Die stark eisenhaltigen Blenden sind schwarz gefärbt. Eine Blende mit mehr als 10% Fe von der ungefähren Zusammensetzung $3\,ZnS \cdot FeS$ hat man Marmatit, eine solche von der Zusammensetzung $2\,ZnS \cdot FeS$ mit 18% chemisch gebundenem Eisen Christophit genannt. Mit der Zinkblende kommt in den Erzen meist auch Bleiglanz vor. Ein sehr häufiger Bestandteil ist Mn und nicht selten Cu und Cd (s. Bd. **II**, 722), Hg, As, Sb, Bi, Co; Ag und Au sind seltene Begleiter. Neben diesen Metallen kommen auch Ga, Ge, In und Th in Blenden vor. Als Gangarten finden sich in den Erzen Quarz, Calcit, Magnesit, Schwerspat und Flußspat.

Wurtzit, hexagonale Modifikation des ZnS, ist im Gegensatz zur gewöhnlichen Blende in kalter *konz.* Salzsäure leicht löslich. Die Strahlenblende (Přibramit, Spiauterit), die sich durch einen hohen Cadmiumgehalt von 2–3% auszeichnet, die durch einen Gehalt an Li und Th bemerkenswerten Schalenblenden und die nieren- und traubenförmigen Lederblenden sind häufig Wurtzit. Gewöhnliche Zinkblende läßt sich durch Erhitzen teilweise in Wurtzit überführen.

Edler Galmei, Zinkspat, Smithsonit, $ZnCO_3$ – Galmei ist ein bergmännischer Sammelname für die mehr oder weniger komplexen Gemische oxydischer Zinkerze, Zinkspat, Hydrozinkit, Kieselzinkerz, Willemit – mit 65% ZnO und 35% CO_2, krystallisiert hexagonal in Rhomboedern, tritt auch derb, traubenförmig, nierenförmig oder zellig durcheinandergewachsen auf. *Spez. Gew.* 4,1–4,5. Er ist farblos, graugelb, braun, rot oder grün und durchscheinend bis undurchsichtig. Ein Teil des Zinkoxyds ist häufig durch FeO, MnO, PbO, CdO, CuO, CaO und MgO

ersetzt, wodurch der Zinkgehalt des Edlen Galmeis bis auf 20% sinken kann. Häufige Verunreinigungen sind Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd.

Zinkblüte, Hydrozinkit, Marionit, ein basisches Zinkcarbonat, $ZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$, in dem das Verhältnis von $Zn:CO_2$ sowie das von $Zn:H_2O$ bei den verschiedenen Vorkommen in ziemlich weiten Grenzen variiert, kommt als nichtkrystallisierte, erdige, derbe, dichte oder nierenförmige Masse von weißer bis gelber Farbe als Überzug anderer Zinkerze oder in deren Zwischenräumen vor.

Zinkit, Rotzinkerz, Spartalit, Stirlingit, ZnO, mit 80% Zn und 20% O, krystallisiert hexagonal, ist meist derb; *spez. Gew.* 5,4—5,7. Rein zeigt er weiße Farbe; er ist aber meistens durch Mn_2O_3 verunreinigt, wodurch er eine blutrote Färbung erhält. Zuweilen ist er durch FeO blaßgrün gefärbt. In Säuren, auch in verdünnter Essigsäure, ist er leicht löslich. Er kommt nicht häufig vor; er findet sich neben Franklinit z. B. in New Jersey. Künstlicher Zinkit findet sich häufig als Hüttenprodukt bei der Zinkdestillation in Muffeln und Vorlagen, im Ofenbruch und im Gichtschwamm der Hochöfen.

Franklinit, eine spinellartige Verbindung, $(Zn, Fe, Mn) O + (Fe_2, Mn_2)O_3$, mit durchschnittlich 21% ZnO, 59% Fe_2O_3, 11% FeO, 8% Mn_2O_3 und geringen Mengen von SiO_2, Al_2O_3 und MgO, krystallisiert regulär; er kommt auch derb und körnig vor. *Spez. Gew.* 5—5,3. Er ist ein spezifisch amerikanisches Erz und kommt, begleitet von Willemit, Rotzinkerz, Manganspat, Galmei, in New Jersey vor.

Kieselzinkerz, Kieselgalmei, Calamin, Hemimorphit, Zinkglas, $Zn_2SiO_4 + H_2O$ mit 67,5% ZnO, 25,0% SiO_2 und 7,5% H_2O, krystallisiert rhombisch und kommt oft in garbenförmigen, traubenförmigen, kugeligen und nierenförmigen Gebilden, auch faserig, körnig, erdig oder dicht und derb vor. *Spez. Gew.* 3,4—3,5. Es wird von Säuren, auch von Essigsäure, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure leicht zersetzt. Es ist eines der Hauptbestandteile der zur Verhüttung gelangenden Galmeierze. Da das Kieselzinkerz durch leichter flüchtige Metalle wenig verunreinigt ist, wird aus ihm sehr reines Zink gewonnen, z. B. auf den Berthawerken in Virginien.

Willemit, Zn_2SiO_4, mit 73% ZnO und 27% SiO_2, krystallisiert im hexagonalen System, ist meist klein- und feinkörnig, auch nierenförmig; er hat ein *spez. Gew.* 4—4,2 und leuchtet ebenso wie ZnS bei der Einwirkung von Radiumstrahlen hell auf (CH. BASKERVILLE und L. B. LOCKHART, *Silikat* **20**, 95 [1905]). Er gelatiniert mit Säuren wie Kieselzinkerz, aber nicht mit Essigsäure. Es kommt zusammen mit Zinkspat, Kieselzinkerz u. s. w. häufig in der Oxydationszone vor.

Troostit, $(Zn, Mn)_2SiO_4$, isomorphe Mischung von Willemit mit wechselnden Mengen von Manganosilicat, hat das *spez. Gew.* 3,9—4,3 und ist von grüner, gelber, grauer oder rotbrauner Farbe. Zusammen mit Franklinit und Rotzinkerz findet er sich in Stirling und Franklin, New Jersey, wo er auch Cracker genannt wird.

Außer den eigentlichen Zinkerzen spielen für die Gewinnung von Zink noch die sog. komplexen Erze, Mischerze, deren Verarbeitung in einem besonderen Abschnitte behandelt werden soll, namentlich in neuerer Zeit eine große Rolle. Weiter bilden auch zinkhaltige Hüttenerzeugnisse das Material für die Zinkgewinnung, wie z. B. Ofengalmei, ein Zinkoxyd enthaltender Ofenbruch, der sich bei der Zugutemachung zinkhaltiger Blei- (s. Blei, Bd. **II**, 432), Kupfer-, Silber- und Eisenerze in den Öfen bildet, zinkhaltiger Flugstaub, Zinkstaub, zinkhaltige Krätzen u. s. w.

Die Gewinnungsweisen des Zinkes. Die Gewinnung des Zinkes aus Zinkerzen und zinkhaltigen Hüttenerzeugnissen läßt sich auf trockenem Wege, unter Zuhilfenahme des nassen Weges und unter Zuhilfenahme des elektrometallurgischen Weges bewirken.

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen und Hüttenerzeugnissen auf trockenem Wege geschieht, sofern das Zink nicht schon in oxydischer Form vorliegt, durch

Überführung des Zinks in diesen Materialien in die Verbindungsform des Oxydes und seine Reduktion mit Hilfe von Kohle. Oxydische Erze und Hüttenerzeugnisse oxydischer Art werden der Reduktion direkt unterworfen. Für die Verarbeitung armer Oxyderze und Zwischenprodukte schickt man dem Reduktionsprozesse einen Anreicherungsprozeß des Zinks in einem Oxyde durch Verflüchtigung des Zinks und Auffangen desselben als Oxyd vorauf (s. S. 673 ff.), welches dann wie ein reiches Erz auf trockenem Wege weiterverarbeitet werden kann. Trockene Arbeitsverfahren anderer Art, wie z. B. die Zerlegung von Schwefelzink durch Eisen u. s. w., haben sich praktisch nicht als geeignet erwiesen.

Auf nassem Wege allein kann man, da das Zink aus seinen Lösungen durch Metalle nicht als Metall ausgeschieden werden kann, metallisches Zink nicht erhalten. Man gewinnt aus den Lösungen durch Fällen oder Auskrystallisieren Zinkverbindungen, die, sofern sie als solche nicht Verwendung finden können, durch den trockenen Weg auf metallisches Zink verarbeitet werden müssen, so daß der ganze Zinkgewinnungsprozeß eine Vereinigung des trockenen und nassen Weges darstellt.

In neuerer Zeit verarbeitet man die durch Laugerei aus den Erzen erhaltenen Lösungen auf elektrolytischem Wege auf metallisches Zink, verwendet also den nassen Weg nur zur Erzeugung der der Elektrolyse zu unterwerfenden Laugen. Für arme oxydische Erze und Zwischenprodukte u. s. w. schickt man neuerdings einen trockenen Prozeß — Verflüchtigung des Zinkinhaltes und Auffangen desselben als Oxyd — eine Anreicherung ihres Zinkinhaltes für die Weiterverarbeitung voraus, um das Oxyd wie ein reiches Erz auf nassem Wege zu verarbeiten.

Auf elektrometallurgischem Wege gewinnt man das Zink aus den Erzen elektrothermisch, indem man den Reduktionsprozeß in elektrisch beheizten Öfen ausführt, oder auf elektrolytischem Wege, indem man die Erze mit Lösungsmitteln laugt und aus den erhaltenen Laugen, nachdem sie gereinigt sind, das Zink elektrolytisch fällt.

Sobald die Erze und Hüttenerzeugnisse genügend reich an Zink und rein sind verwendet man grundsätzlich den trockenen Weg. Trotz der großen weiter unten zu besprechenden Mängel dieses Verfahrens wird auch heute noch die größte Menge des Zinks so erzeugt. In neuester Zeit ist diese Arbeitsweise, namentlich für auf trockenem Wege schwer zu verarbeitende Erze, wie die komplexen Erze, sowie für arme Erze, sulfidische und arme oxydische Erze, durch den vereinigten Weg der Laugerei und der Elektrolyse der Laugen vielfach schon verdrängt worden. Wenn auch dieser Weg schon sehr weitgehend in Anwendung steht, so wird jedoch noch sehr viel Zeit vergehen, bis er das trockene Verfahren vollständig aus dem Zinkhüttenbetriebe beseitigen wird.

Eine Verbindung des nassen mit dem trockenen Wege, die vielfach wegen der Mängel der trockenen Methode und der Schwierigkeit der Verarbeitung unreiner Erze und der Unmöglichkeit, Erze unter einem bestimmten Zinkgehalt auf diese Weise zu verarbeiten, versucht worden ist, kommt praktisch äußerst selten in Frage. Dagegen hat der nasse Weg in Verbindung mit der Elektrolyse, wie schon angegeben, namentlich für unreinere Erze, wie die Komplexerze und für Gegenden, in denen der trockene Weg durch die lokalen Verhältnisse besondere Schwierigkeiten bereitet, auch schon im Großbetriebe weitgehend Eingang gefunden. Der elektrothermische Weg ist zwar im Großbetriebe in Anwendung, scheint aber nur auf einige wenige Gegenden, in denen er schon benutzt wird, beschränkt zu bleiben, nachdem sich die Elektrolyse in der Praxis bewährt hat.

Die Elektrolyse hat sich als Raffinationsprozeß für das Zink nicht eingeführt, da einerseits das Zink im allgemeinen edelmetallfrei ist und andererseits das auf trockenem Wege erhaltene Hüttenzink bzw. Raffinadezink für die meisten Zwecke genügend rein ist, so daß sich eine elektrolytische Raffination desselben nicht lohnt.

Wohl ist aber, wie angegeben, die Elektrolyse zur Verarbeitung der auf dem nassen Wege aus Erzen erhaltenen Laugen in Anwendung, und es wird auf diese Weise ein hochwertiges, sehr reines Zink für die Zwecke, für die ein solches benötigt wird, in genügender Menge erzeugt.

Die Darstellung des Zinks auf trockenem Wege. Die bis jetzt allgemein benutzte Gewinnungsweise des Zinks auf trockenem Wege aus Erzen beruht auf der Eigenschaft von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern, aus Zinkoxyd bei entsprechend hoher Temperatur das Zink in metallischem Zustande abzuscheiden. Die aus Zinkoxyd und Zinksilicat bestehenden Erze enthalten das Zink bereits in einem für die Reduktion geeigneten Verbindungszustande; die das Zink als Carbonat enthaltenden Erze lassen sich durch Brennen oder Calcinieren, die das Zink als Schwefelmetall enthaltenden Erze durch oxydierende Röstung in Zinkoxyd überführen. Die Erze müssen, damit der Prozeß wirtschaftlich arbeitet, einen Mindestgehalt an Zink, der natürlich von den Preisen für das Zink und von örtlichen Verhältnissen abhängt, besitzen und namentlich von bestimmten Verunreinigungen, die die technische Ausführung des Prozesses stören und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens der Zinkgewinnung gefährden, möglichst frei sein. Es müssen demgemäß die Grubenerze entsprechend weit durch Aufbereitung in diesem Sinne vorbereitet sein. Will man arme Erze auf trockenem Wege zugute machen, deren direkte Verarbeitung auf dem angegebenen Wege nicht wirtschaftlich ist und bei denen die Verwendung von Aufbereitungsprozessen zu teuer ist oder nicht zum Ziele führt, so kann man mit dem oxydischen, unter Umständen auch dem sulfidischen Materiale einen Anreicherungsprozeß durchführen, bei dem das Zink in geeigneten Apparaten, Drehrohrofen, Schachtofen u. s. w., aus dem Zinkoxyd oder Zinksulfid reduziert und verdampft, dann wieder zu Zinkoxyd oxydiert und in einer Kondensationsanlage wieder gewonnen wird, um nunmehr als ziemlich angereichertes Zinkoxyd der Reduktion durch Kohlenstoff unterworfen zu werden.

I. Vorbereitung der Erze durch Brennen und Rösten.

1. Das Brennen oder Calcinieren des Galmeis. Die Zersetzung von Zinkcarbonat in ZnO und CO_2 beginnt nach DOELTZ und GRAUMANN (*Metallurgie* **3**, 441 [1906]) schon bei 137°, setzt aber nach FRIEDRICH und SMITH (ebenda **9**, 413 [1912]) erst bei 395° deutlich ein. Bei 600° werden 99,4%, bei 1020° werden 100% des CO_2 ausgetrieben. Praktisch muß die Temperatur so hoch gesteigert werden, daß die beigemengten anderen Hydroxyde und Carbonate zerlegt werden. Magnesiumcarbonat zerfällt bei 650°, Ferrocarbonat bei 800° und Calciumcarbonat bei 910°. Bei kalkhaltigen Erzen muß die Calciniertemperatur also etwa 950° betragen. Andererseits ist eine lokale Steigerung der Temperatur über 1000° zu vermeiden, da dann bei unmittelbarer Berührung von Erz und Brennmaterial eine Zinkverflüchtigung möglich ist. Der Calcinierverlust ist bei den verschiedenen Erzen und dem verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt derselben sehr schwankend; gewöhnlich beträgt er 25–30%. Das Calciniergut enthält 3–8% CO_2, das größtenteils von Kalk und Eisen zurückgehalten wird. Der gebrannte Galmei nimmt, besonders wenn er kalkhaltig ist, aus der Luft schnell Wasser und CO_2 auf; er muß also möglichst bald verhüttet oder wenigstens, gegen Regen geschützt, gut gelagert werden. Die Aufnahme von CO_2 erfolgt umso leichter, je feuchter das Produkt ist.

Da mit dem Brennen ein nicht unbedeutender Gewichtsverlust verbunden ist, wodurch eine Verminderung der Transportkosten erzielt wird, calcinieren die Gruben selbst den geförderten Galmei an Ort und Stelle. Außerdem wird durch das Calcinieren der Zinkgehalt und damit der Wert des Erzes für die Gewichtseinheit nicht unbedeutend erhöht. Die Calciniermethoden sind bedingt durch die Korngröße der Erze. Stücke werden in Schachtöfen und Schachtflammöfen, Erzklein in Herdflammöfen verarbeitet.

Die Schachtöfen (Abb. 199) gleichen den Kalkbrennöfen. Die Schachtauskleidung *a* besteht aus feuerfesten Steinen, ebenso der Abrutschkegel *b*. Die bis auf etwa 15 *cm* zerkleinerten Erzstücke werden in abwechselnden Lagen mit nicht backender Steinkohle und Koksklein eingetragen. Man kann dem Stückgalmei bis zu 20% Erzklein in dünner Lage auf jede Schicht größerer Stücke zugeben. Die Leistung der Öfen beträgt 25 *t* in 24^h bei einem durchschnittlichen Kohlenverbrauch von 3—4%. Ähnlich sind die Schachtflammöfen (Abb. 200) gebaut. Diese Öfen, die besondere Feuerungen besitzen, werden benutzt, wenn die Erze einen hohen Eisengehalt besitzen, der eine Sinterung des Erzes verursacht, oder wenn das zur Verfügung stehende Brennmaterial unrein ist und leicht zum Backen neigt. Die Leistungen dieser Öfen betragen 10—12 *t* in 24^h bei einem Kohlenverbrauch von 7—9%.

Für kleinstückiges bis schlichförmiges Material verwendet man Herdflammöfen, ähnlich den Fortschaufelungsöfen für die Bleierz- und die Zinkblenderöstung (s. S. 613; ferner Blei, Bd. **II**, 420). Sie besitzen eine Herdbreite von höchstens 2,5 *m* und eine Länge von gewöhnlich 6—7 *m*, höchstens 12 *m*; die Gewölbehöhe beträgt 0,5—0,6 *m*. Ein solcher Ofen setzt bei Verwendung von Handarbeit zum Wenden und Transportieren des Materiales 9—10 *t* Erz in 24^h durch, bei einem Brennmaterialverbrauch von etwa 17%. Man hat auch Herdflammöfen mit mechanischer Rührvorrichtung versucht; sie haben sich aber nicht eingebürgert. Dagegen sind Zylinderöfen, wie der Oxland-Ofen (s. Kupfer, Bd. **VII**, 125), in der Praxis zur Anwendung gelangt.

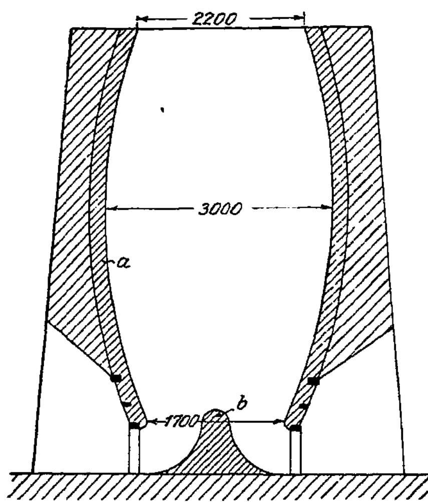


Abb. 199. Galmeischachtofen ohne besondere Feuerung.

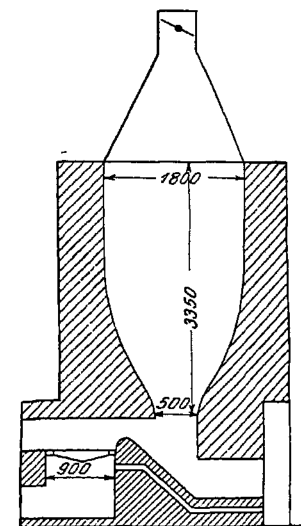


Abb. 200. Galmeischachtofen mit besonderer Feuerung (Spanien).

2. Die Röstung der Zinkblende. Diese hat bis jetzt große Schwierigkeiten bereitet, weil nicht zutreffende Ansichten über den Verlauf der chemischen Vorgänge und über das Verhalten der Zinkverbindungen, namentlich des Zinksulfates, die Entwicklung der Zinkblenderöstöfen stark aufgehalten haben (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **24**, 413 [1927]).

Der Vorgang der Zinkblenderöstung besteht ebenso wie der bei der Röstung der übrigen Metallsulfide (vgl. Blei **II**, 414) darin, daß der Schwefel der Blende unter Luftzuführung verbrannt wird. Die Oxydation des Zinksulfides durch die Luft, die Einleitung des Röstvorganges, nimmt ihren Anfang bei dunkler Rotglut, etwa bei 600°. Nach H. O. HOFMAN (Bull. Am. Inst. Min. Eng. 145 [1905]) beträgt bei eisenarmer Blende (66,3% *Zn*, 0,4% *Fe*, 32,5 *S*) die Entzündungstemperatur 480°, bei eisenreicher (54% *Zn*, 8,8% *Fe*, 3,8% *Pb*, 31,4% *S*) 515°, wenn sie fein, und 557°, wenn sie grob ist. Die Oxydation des Zinksulfides verläuft nach seiner Entzündung bei fortgesetzter ausreichender Luftzufuhr sehr rasch unter Entwicklung hoher Reaktionswärme nach der Reaktion:

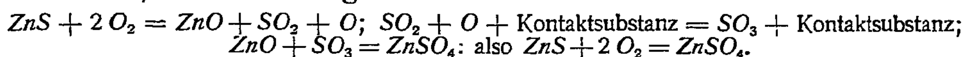


$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2; \quad -2 \cdot 43\,000 + 2 \cdot 85\,000 + 2 \cdot 71\,000 = +226\,000\ Cal.$$

Der Wärmeüberschuß beträgt also, auf das Kiloatom *S*, bzw. auf das *Mol.-Gew.* des Schwefelzinks in *kg* bezogen, 113 000 *Kcal.* oder 1160 *Kcal.* für 1 *kg* *ZnS*.

Die bisher aufgestellte Behauptung: „Trotz des stark exothermen Vorganges müssen dem Prozeß große Mengen von Wärme von außen zugeführt werden, wenn eine völlige Beseitigung des Sulfidschwefels und des Sulfatschwefels, wie es für die Zinkdestillation in Muffeln verlangt wird, erreicht werden soll", muß heute fallengelassen werden. Denn eine einfache Berechnung der thermischen Vorgänge zeigt ohne weiteres (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **24**, 413 [1927]), daß eine wirksame Selbströstung der Zinkblende ohne Zuführung irgend welchen Brennstoffs sehr wohl durchführbar sein kann, wenn die Konstruktion des Ofens eine geeignete ist, der Betrieb des Ofens entsprechend geführt wird und das Erz durch seine Zerkleinerung eine genügend große Oberfläche besitzt, um die schnelle Abröstung und eine weitgehende Ausnutzung des Sauerstoffs zu ermöglichen. In der Praxis dürfte also, wenn die angegebenen Bedingungen, soweit dies eben praktisch möglich ist, eingehalten werden, mit einem geringen Brennstoffverbrauch auszukommen sein. Der in der Praxis bisher, zum Teil auch noch jetzt vielfach benötigte große Brennstoffverbrauch ist also nicht durch den Röstvorgang, sondern durch die bisherigen Konstruktionen der Öfen und ihre Betriebsführung bedingt.

Gleichzeitig mit der angeführten Reaktion findet aber noch eine zweite Reaktion statt, die die Bildung von Zinksulfat verursacht:



$$ZnS + 2\,O_2 = ZnO + SO_2 + O;\; SO_2 + O + \text{Kontaktsubstanz} = SO_3 + \text{Kontaktsubstanz};$$
$$ZnO + SO_3 = ZnSO_4;\; \text{also}\; ZnS + 2\,O_2 = ZnSO_4.$$

Das gebildete Schwefeldioxyd vereinigt sich infolge Kontaktwirkung vorhandener Metalloxyde und der heißen Ofenwandungen mit vorhandenem Sauerstoff zu SO_3, welches die Bildung von Zinksulfat veranlaßt. Nach PLATTNER (Die metallurgischen Röstprozesse [1856]) wird die Bildung des Zinksulfates durch die Anwesenheit fremder Sulfide, namentlich von Pyrit, befördert, da das aus diesem entstehende Eisensulfat bei seiner verhältnismäßig niedrigen Zerfallstemperatur von etwa 705° durch die Abgabe von SO_3 die Bildung von Metallsulfaten im Röstgut unterstützt. Durch rasche Steigerung der Temperatur am Anfange der Röstung über die Temperatur hinaus, in der die Bildung des Zinksulfates stattfindet, läßt sich die Bildung von Zinksulfat stark einschränken. Die Bildung des Zinksulfates und die angebliche Schwierigkeit seiner Zersetzung waren bisher die Gründe, die man von seiten der Praktiker für die unvollkommene Abröstung der Zinkblende und für den hohen Brennstoffverbrauch dabei vorbrachte. Die wissenschaftlichen Arbeiten einer Reihe von Forschern, namentlich von K. FRIEDRICH, haben den Existenzbereich des Zinksulfates und der basischen Zinksulfate festgelegt. $ZnSO_4$ zerfällt bei 840° in $3\,ZnO \cdot 2\,SO_3$ und dieses bei 935° in ZnO, u. zw. bei einem Druck von 1 *Atm.* der entstehenden schwefligen Säure. Praktisch findet nun diese Zersetzung der Sulfate bei wesentlich niedrigerer Temperatur statt, da das SO_2 durch die Ofengase abgeführt wird, also der Druck des SO_2 stets unter 1 *Atm.* liegt, u. zw. wird der Zerfall umso rascher und bei umso niedrigerer Temperatur eintreten, je schneller die Abführung der gasförmigen Zersetzungsprodukte SO_3 bzw. SO_2 und O erfolgt. Natürlich spielt auch die Dicke der abzuröstenden Erzschicht und die gute Durcharbeitung des Erzes bei der Bildung und Zersetzung des $ZnSO_4$ eine wichtige Rolle, da die notwendige schnelle Abführung der gasförmigen Zersetzungsprodukte in einer dünnen und ständig bewegten Schicht naturgemäß rascher vor sich geht als in einer dicken, unbewegt daliegenden Erzschicht. R. G. M. LIEBIG (l. c. S. 225) nimmt an, daß bei inniger Berührung des Sulfides und Sulfates eine Umsetzung nach der Gleichung: $ZnS + 3\,ZnSO_4 = 4\,ZnO + 4\,SO_2$ stattfindet. H. PAPE (*D. R. P.* 240451) ist der Ansicht, daß die Entschwefelung des Zinksulfates bei niedrigerer Temperatur gelingt, wenn Zinkoxyd dem Zinksulfat innig beigemengt ist.

Es erscheint (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **24**, 413 [1927]) daher durch eine richtige Führung des Röstprozesses möglich, zu erreichen, daß eine erhebliche Sulfat-

bildung überhaupt nicht eintritt und daß etwa gebildetes Sulfat rechtzeitig zersetzt wird, so daß die starke Befeuerung des Ofens, namentlich in der untersten Muffel des Zinkblenderöstofens, die angeblich zur Zersetzung des Sulfates nötig ist, sich erübrigt, da sie durch die Sulfatbildung nicht begründet werden kann. Für die Zinkblenderöstung dürften sich aus dem Gesagten folgende Faktoren als von Bedeutung ergeben:

1. Die gute Durcharbeitung des Erzes. — 2. Die Einhaltung angemessener Temperaturen in den einzelnen Perioden des Röstprozesses. — 3. Die Zuführung der Luft in genügender, aber nicht überschüssiger Menge an der richtigen Stelle des Ofens, also in den einzelnen Perioden des Röstprozesses in dem Maße, wie sie benötigt werden.

Die gute Durcharbeitung des Erzes durch die Arbeiter oder durch maschinelle Einrichtungen in den Röstöfen, derart, daß immer neue Erzteilchen mit der Luft in Berührung kommen, ist unbedingt erforderlich, da die Zinkblende nur durch eine direkte Berührung jedes einzelnen Erzteilchens mit dem Sauerstoff der Luft in ZnO und SO_2 übergeführt werden kann. Eine Oxydation der Zinkblende durch indirekte Sauerstoffübertragung — wie dies z. B. bei der Abröstung des Schwefeleisens der Fall ist, wo die durch den Zerfall des Eisensulfates entstehenden Körper SO_3 bzw. O oxydierend auf das Schwefeleisen einwirken — findet nicht statt, da der Zerfall des $ZnSO_4$ erst bei wesentlich höherer Temperatur erfolgt als der des Eisensulfates. Als Röstzeit, d. h. als Zeit, während deren tatsächlich eine Abröstung der Zinkblende stattfindet, kann man also nur die Zeit betrachten, bei der die Blende mit der Luft in Berührung gebracht wird, also das Erz durchgerührt und weitertransportiert wird, während die Zeit, in der die Blende ruhig im Ofen liegt, also nicht bearbeitet wird, für die Abröstung der Blende bedeutungslos ist. Das haben praktisch die Versuche von W. HOMMEL (*Metallurgie* **9**, 284 [1912]) und anderen gezeigt. Würde die Blende in der untersten Muffel eines RHENANIA-Ofens dauernd durchgearbeitet, so erhielte man schon in $2^1/_2{}^h$ eine Abröstung bis auf 2% *S*, während man bei der gebräuchlichen Art der Abröstung der Blende im RHENANIA-Ofen, zeitweises Durchrühren der einzelnen Erzposten und periodisches Weitertransportieren derselben, über 60^h benötigt, um die Zinkblende abzurösten.

Was die in den einzelnen Teilen des Röstofens einzuhaltende Temperatur anbelangt, so ergibt sie sich aus den angegebenen chemischen Vorgängen von selbst. Das Erz muß rasch auf die Entzündungstemperatur des Sulfidschwefels gebracht werden. Ist es entzündet, so ist eine weitere Erhitzung nicht mehr nötig. Die durch die Oxydation des Sulfides erzeugte Wärme muß genügen, um den Röstprozeß durchzuführen, wie das aus der oben angegebenen Gleichung hervorgeht. Würde man jetzt neben gutem Durchrühren und reichlicher Sauerstoffzuführung das Erz noch von außen erhitzen, also die Hitzeentwicklung zu stark steigern, so würde das Material sintern, also Knotenbildung eintreten, wodurch Sulfidteilchen durch gesinterte Erzteilchen der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft entzogen würden. Wenn in dieser Periode des Röstprozesses neben allzu starker Erhitzung des Materiales noch ein Mangel an Sauerstoff eintritt, so wird einerseits durch Steinbildung, Bildung von leicht schmelzbaren Sulfidgemischen, im Röstgute die Zusammensinterung der Erzteilchen weitergefördert und damit die Abröstung der Zinkblende noch weiter gestört und andererseits durch die Bildung von Zinkferriten, aus welchen Verbindungen das Zink selbst bei hohen Temperaturen nur schwer gewonnen werden kann, ein für die Zinkgewinnung ungeeignetes Röstgut erzielt werden. Ist im Laufe dieser Oxydationsperiode die Hauptmenge des *S* der Blende verbrannt, so muß die fast völlig entschwefelte Blende mit der Luft weiter in Berührung gebracht werden, um die letzten Reste des *S* zu verbrennen. Auch muß eventuell noch vorhandenes $ZnSO_4$ zerlegt werden. Für den letzten Vorgang benötigt man nicht, wie man früher annahm, eine übermäßig hohe Temperatur. Es genügt am Ende der Röstung eine

Temperatur von ungefähr 800°. Da nun der in dieser Röstperiode verbrennende *S* zur Lieferung der nötigen Wärme nicht ausreicht, so muß man hier durch eine entsprechende Beheizung des Ofens und durch Vorwärmung der für die Röstung benötigten Luft nachhelfen.

Die Bedeutung der Luft, des obenerwähnten dritten Faktors, geht aus der angeführten Gleichung für den Röstprozeß ohne weiteres hervor. Ist die Menge des zugeführten verfügbaren Sauerstoffs, die über das Erz hinwegstreicht, nur gering, so wird die Röstung der Sauerstoffmenge entsprechend langsam verlaufen und die Zeit, die man zur Röstung benötigt, entsprechend länger sein. Mit der Dauer der Röstung wird aber in der Zeiteinheit die Wärmemenge, die durch die Röstung entsteht, abnehmen, und der dadurch bei der Röstung auftretende Wärmemangel muß dann durch eine vermehrte Beheizung des Ofens ausgeglichen werden.

Es liegt also im Interesse der guten, raschen und wirtschaftlichen Abröstung der Zinkblende, bei dem Röstprozesse an der richtigen Stelle, wo große Mengen verfügbaren Sauerstoffs benötigt werden, also da, wo große Mengen *S* zu verbrennen sind, wo also die Zinkblende zur Entzündung gebracht und abzurösten beginnt, auch die genügenden Mengen Luft zuzuführen; sie muß möglichst reaktionsfähig sein, also möglichst wenig SO_2 enthalten, und sie muß kalt sein, um eine zu große Hitzeentwicklung zu verhindern. In dem Maße, in dem die Abröstung fortschreitet und die Menge des zur Verbrennung verfügbaren *S* abnimmt, ist natürlich weniger Luft für die Oxydation des *S* nötig, und es wird vorteilhaft sein, dort die Luft warm zu verwenden, da ja die Reaktionswärme mehr und mehr abnimmt.

Der Prozeß der Zinkblenderöstung wird durch die fremden Beimengungen. die im Erze enthalten sind, naturgemäß nicht unerheblich beeinflußt.

Die Cadmiumverbindungen verhalten sich im wesentlichen wie die entsprechenden Zinkverbindungen. Ein Teil des Cadmiumsulfides sublimiert (s. Cadmium, Bd. II, 723) jedoch bereits bei den höheren Rösttemperaturen unzersetzt ab und sammelt sich im Flugstaube an. Die Cadmiumverbindungen wirken aber nicht schädlich auf die Röstung und das Röstgut ein.

Das Eisen, das meist als Pyrit in der Zinkblende enthalten ist, setzt die Temperatur des Röstbeginns herunter und erhöht die Wärmemenge, die der Röstprozeß liefert. Der Pyrit und das Schwefeleisen begünstigen sowohl durch den Zerfall des aus ihnen entstehenden Eisensulfates als auch durch die Wirkung des aus ihm entstehenden Eisenoxydes als Kontaktsubstanz die Bildung von SO_3 und damit die Bildung von Zinksulfaten, wodurch naturgemäß die Totröstung der Zinkblende erschwert wird. Da die Temperatur der Bildung der Ferrite ziemlich niedrig liegt, so wird der Eisengehalt der Erze, namentlich wenn das Schwefeleisen als isomorphes Gemisch mit dem Schwefelzink vorliegt (Christophit), zur Bildung der für den Destillationsprozeß unangenehmen Zinkferrite Anlaß geben, u. zw. umsomehr, je höher die Temperatur ist und je länger die Einwirkung der Komponenten aufeinander stattfindet. Die gebildeten Ferrite geben auch Anlaß zur Knotenbildung. Die Bildung des störenden Ferrites läßt sich durch eine entsprechende Führung des Röstprozesses, wenn nicht ganz verhindern, so doch in mäßigen Grenzen zurückhalten. Weiter können Ferroverbindungen zur Bildung leichtschmelzender Silicate Anlaß geben, und schließlich veranlaßt bei ungenügendem Luftzutritt und zu hoher Rösttemperatur unverändertes Schwefeleisen ein Zusammenbacken des Röstgutes.

Mangan bildet ebenso wie das Eisen leicht sinternde Silicate, die Knotenbildung und dadurch unvollständige Abröstung bewirken.

Blei kommt in den Blenden meist als Bleiglanz vor. PbS erhöht sowohl unverändert als auch nach seiner Oxydation zu PbO sowie auch durch die Bildung von leicht schmelzbaren Silicaten und Ferriten die Neigung der Röstbeschickung zur Sinterung und Knotenbildung. Außerdem gibt es durch eine Oxydation zu $PbSO_4$ Anlaß zum Verbleiben von *S* im Röstgute, der dann für die nachfolgende Reduktion von Schaden ist. Schließlich werden beim Rösten sowohl Bleisulfid und Bleioxyd als auch durch Reaktion von PbS bzw. ZnS auf PbO und $PbSO_4$ und durch Einwirken des Eisens der Rührwerke erzeugtes metallisches *Pb* verflüchtigt, welche sich in den Flugstauben ansammeln und auf die an den Röstprozeß angeschlossenen Schwefelsäureanlagen durch Bildung von Kammerschlamm in den Kammern und den GLOVER-Türmen und als Kontaktgift beim Kontaktverfahren schädigend einwirken. SANDER (*Berg-Hütten Ztg.* **61**, 561 [1902]) hat beim Rösten bleihaltiger Blenden eine Verflüchtigung von 8–22% des Bleigehaltes festgestellt.

Silber kommt bei bleireichen Blenden in diesen als Sulfid vor; es geht bei der Röstung in Sulfat über, das bei höheren Temperaturen, etwa 1083°, zerfällt, wobei sich das entstandene metallische *Ag* größtenteils verflüchtigt. Bei heißem Ofengange im Röstofen werden daher die Silberverluste sehr hoch, bis zu 75%, während bei niederen Temperaturen die Silberverluste nach SANDER (*Ztschr. angew. Chem.* **15**, 353 [1902]) nur etwa 11–12% des Silberinhaltes des Erzes betragen.

Das Kupfer neigt als Kupfersulfür, namentlich bei Gegenwart von Schwefeleisen u. s. w., stark zum Sintern, und es müssen daher kupferhaltige Blenden mit Vorsicht abgeröstet werden, damit kein

Sintern stattfindet. Das bei der Röstung gebildete $CuSO_4$ zersetzt sich bei einer weit niedrigeren Temperatur als das $ZnSO_4$ und unterstützt dadurch die Bildung von $ZnSO_4$. Im Röstgut ist das *Cu* dann im wesentlichen als Oxyd enthalten.

Quecksilber, das in einigen Blenden vorkommt, verflüchtigt sich vollständig als Metall und findet sich im Flugstaub bzw. im Bleischlamm der Schwefelsäurefabrik wieder (s. Quecksilber, Bd. VIII, 593).

Arsen und Antimon werden zum größten Teile als niedere Oxyde verflüchtigt. Bei der Röstung gebildete Arseniate und Antimoniate werden beim Reduktionsprozesse dann zu Metall reduziert, das zum Teil in das Rohzink geht, dieses verunreinigend, zum Teil durch die Vorlage entweicht. Antimonglanz unterstützt beim Rösten die Bildung von Sinterknoten und verhindert dadurch die vollständige Abröstung der Zinkblende.

Kieselsäure wirkt beim gleichzeitigen Vorhandensein von *Pb*, 2wertigem *Fe* und *Mn* ungünstig auf den Abröstungsgrad ein, indem sie mit den genannten Metallen leicht schmelzende Silicate bildet und dadurch Anlaß zur Knotenbildung und zu ungenügender Abröstung gibt. Auf die Zersetzung von $ZnSO_4$ ist SiO_2 von keinem Einfluß (Wl. Mostowitsch, *Metall u. Erz* 8, 772 [1911]).

Kalkspat wird durch Schwefelsäure und schweflige Säure schon unterhalb seiner Dissoziationstemperatur (910°) in $CaSO_3$ und $CaSO_4$ übergeführt, wodurch die Sulfatisierung des Zinks heruntergesetzt wird. Denn nach Wl. Mostowitsch (*Metall u. Erz* 8, 773 [1911]) wirken Calciumoxyd und Calciumcarbonat bei 800–850° auf Zinksulfat so ein, daß quantitativ $CaSO_4$ und ZnO gebildet werden. Das Calciumsulfit wird bei Rotglut in $CaSO_4$ und CaS übergeführt ($4\,CaSO_3 = 3\,CaSO_4 + CaS$). Das gebildete $CaSO_4$ wird durch Dissoziation erst bei für die Röstung anormaler Temperatur zerlegt. Eine Zersetzung des $CaSO_4$ kann durch Kieselsäure und Metallsulfide von 800° ab erfolgen, ($3\,CaSO_4 + MS = 3CaO + MO + 4\,SO_2$), aber es ist im allgemeinen damit zu rechnen, daß das entstandene CaO durch vorhandenes SO_3 oder SO_2 wieder in $CaSO_4$ übergeführt wird. Vorhandenes oder durch Umsetzungen entstandenes CaS wird durch SO_2 in $CaSO_4$ übergeführt: $CaS + 2\,SO_2 = CaSO_4 + 2\,S$. Es wird also, wie aus den angegebenen Reaktionen hervorgeht, der Kalk im Röstgute in der Hauptsache als $CaSO_4$ vorliegen. Dieses kann bei längerem Lagern des Röstgutes in Gegenwart von Feuchtigkeit durch Wasseraufnahme in Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$) übergehen, der zu einem Zusammenbacken des Röstgutes Anlaß gibt.

Beim Vorhandensein von Flußspat in der Blende tritt durch Zerlegung des Calciumfluorides durch SO_3 bei der Röstung die Bildung von flüchtiger Flußsäure ein, $CaF_2 + SO_3 + H_2O = CaSO_4 + 2\,HF$, deren zerstörende Wirkung auf die Füllungen der Glover-Türme und das Blei der Bleikammern bei der Verwendung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation berücksichtigt werden muß.

Magnesiumcarbonat, das meist in Form von Dolomit dem Zinkerze beigemengt ist, verhält sich ähnlich wie $CaCO_3$; es geht bei der Röstung in $MgSO_4$, das hierbei unzersetzt bleibt, und zum Teil auch in Magnesiumoxyd über.

Bariumsulfat, der Baryt, bleibt bei der Röstung unverändert.

Für die gute Abröstung der Zinkblende ist, sofern das Erz nicht schon bei der Aufbereitung des Rohmateriales genügend feinkörnig geworden ist, eine entsprechende Zerkleinerung des Erzes vor der Zuführung zur Rösthütte durchzuführen. Wie aus den obigen theoretischen Ausführungen hervorgeht, findet die Abröstung nur an der Oberfläche der einzelnen Körner bei Berührung mit der Luft statt. Man muß dementsprechend das Erz genügend weit zerkleinern, um ausreichende Berührung der Blendeteilchen mit der Luft zu schaffen. Eine zu weit gehende Zerkleinerung dagegen, wie sie bei den durch Flotationsprozesse (s. Aufbereitung, Bd. I, 795) gewonnenen Blenden vorliegt, ist nicht erwünscht, da dieses sehr feine Material bei der praktischen Durchführung der Röstung gewisse Schwierigkeiten bereitet. Man zerkleinert allgemein auf eine Korngröße von $1^1/_4$ bis 1,5 *mm*, geht aber unter Umständen bis auf 1 *mm*, während eine solche auf 2 *mm* oder bei sehr eisenreichen Blenden sogar auf 2,5 *mm* noch zulässig sein kann. Man stellt den günstigsten Grad der Zerkleinerung am besten, wenn dies angängig ist, durch praktische Versuche fest. Eine zu weit gehende Zerkleinerung erhöht nicht bloß die Kosten für diese Arbeit, sondern erzeugt höhere Verstaubungsverluste bei der Röstung und stört den Röstprozeß durch örtliche Überhitzung des Erzes und dadurch eintretende Knotenbildung. Man verwendet für die Blendemahlung nur solche Zerkleinerungsapparate, die möglichst wenig staubfeines Material liefern; es soll die Staubmenge, Unterkorn, höchstens 5% der Masse betragen. Nach F. Juretzka (*Metall u. Erz* **10**, 184 [1912/13]) eignen sich Kollergänge mit rotierendem Teller weniger als Maxeconmühlen mit Schrägsieben (Bd. IV, 32, Abb. 40). Man verwendet heute an Stelle der früher gebräuchlichen Walzenstühle hauptsächlich die wesentlich leistungsfähigeren Maxecon-, Klöckner- und Rema-Mühlen, die in Verbindung mit entsprechenden Siebseparatoren ein gleichmäßiges Mahlgut liefern.

Da die Erze der Rösthütte meist naß geliefert werden, ist vor dem Vermahlen ein Trocknen der Erze nötig, das entweder auf vorhandenen Heiz- oder Abgaskanälen oder in besonderen Trockenanlagen, z. B. Drehtrommeln u. s. w., ausgeführt wird. Das Trocknen der Erze vor ihrer Aufgabe in den Röstofen erfolgt am besten ebenfalls in besonderen Apparaten oder bei den mechanischen Öfen auf dem obersten, dann meist offenen Herde. Ein Mischen der Erzsorten vor der Röstung in besonderen Mischmaschinen findet meist nicht statt. Man gibt die Erzsorten in kleinen Portionen in den vorgesehenen Mengenverhältnissen auf den Röstofen auf und begnügt sich mit der im Röstofen selbst durch das Durchkrählen und Transportieren bewirkten Durchmischung.

Der Gewichtsverlust von reinem Schwefelzink bei Überführung in Zinkoxyd beträgt 16,5%. In der Praxis schwankt der Verlust, Röstverlust genannt, von 10 bis 20%, je nach der Art des Erzes. Gewöhnlich rechnet man in der Praxis, daß aus 100 Tl. trockener Rohblende 85 Tl. Röstblende entstehen. Ein völliges Entfernen des Schwefels durch die Röstung ist in der Praxis unmöglich. Schwefel bleibt im Röstgut teils als Sulfid, teils als Sulfat zurück. Bei reinen Blenden röstet man bis auf 1% Schwefel und darunter ab. Bei unreinen wird der Rösthütte vertraglich ein maximaler Schwefelbetrag vorgeschrieben.

Jedes Überschreiten dieses Maximalschwefelgehalts wird mit dem Abzug der doppelten Menge *Zn* auf die Einheit *S* bestraft, da auf jeden Teil *S* im Röstgut bei der Destillation 2 Teile *Zn* im Rückstande verbleiben. Man bezeichnet hierbei als schädlichen Schwefel den Gesamtschwefel, vermindert um den an *Pb*, *Ca*, *Ba* und *Mg* gebundenen Schwefel oder auch nur den an *Ca*, *Ba* und *Mg*, wobei angenommen wird, daß von je 1 Tl. *Pb* 0,1546 Tl., von *Ca* 0,5715 Tl., von *Ba* 0,2 Tl. und von *Mg* 0,7 Tl. *S* gebunden werden. Dieser so gefundene schädliche *S* soll 1% nicht überschreiten. Ist dies aber der Fall, so tritt der angegebene Strafabzug ein. Über Blenderöstverträge vgl. R. PAUL (*Metall u. Erz* **15**, 371 [1918]).

Zinkverluste können beim Rösten der Zinkerze durch Reduktion des Zinkoxyds zu Metall und Verflüchtigung des Zinks sowie durch Verstaubung entstehen. Der Staub, der bei zu fein gemahlener Blende und zu energischem Durchrühren bei starkem Zuge, besonders bei mechanischen Röstöfen, vor allem aber bei der Abröstung von Konzentraten, die durch Schwimmverfahren erzeugt wurden, gebildet wird, läßt sich zum größten Teil in Staubkammern zurückhalten und wiedergewinnen, ev. unter Benutzung des COTTRELL-Verfahrens (s. Blei, Bd. **II**, 464). Eine Reduktion von Zinkoxyd ist möglich, wenn Feuergase mit der Röstpost in Berührung kommen. Der dann gebildete Zinkdampf wird durch die Röst- und Verbrennungsgase wieder oxydiert, und das so gebildete Zinkoxyd kann dann wegen seiner Feinheit in Flugstaubkammern nicht mehr niedergeschlagen werden, sondern gelangt bei der Weiterverarbeitung der Röstgase in den Schwefelsäurebetrieb. So fand LIEBIG (l. c. 230, 231) in 100 Tl. Kammersäure 0,027 Tl. *Zn*, was 0,054% des zur Röstung gelangten Blendezinks ausmacht. Eine Verflüchtigung von Zinksulfid und von Zinkoxyd kommt nicht in Frage, da bei der Röstung nicht derartig hohe Temperaturen in Anwendung kommen, daß eine Verflüchtigung dieser Verbindungen eintreten kann.

3. *Die Apparate für Röstung.* Die Röstung der Zinkerze kann in zweierlei Weise ausgeführt werden: entweder als oxydierende Röstung in den verschiedenen Arten von Röstöfen oder durch die Saugverfahren, wie sie jetzt statt der oxydierenden Röstung im Röstofen schon meist in den Kupferhütten und allgemein in den Bleihütten zur Ausführung kommen.

a) Die oxydierende Röstung im Röstofen.

Als Röstöfen kommen für die Röstung von sulfidischen Erzen in Frage: 1. Haufen, 2. Stadeln, 3. Schachtöfen, 4. Flammöfen und 5. Gefäßöfen, u. zw. 1., 2. und 3. für die Röstung von stückförmigem Erz und 3., 4. und 5. für die Röstung der pulverförmigen Erze. Über diese Röstapparate und deren Anwendung im allgemeinen sind unter Kupfer, Bd. **VII**, 115, 516, genaue Angaben gemacht worden; es kann daher auf die dortigen Ausführungen hingewiesen werden.

Bei der Auswahl der für die Zinkblenderöstung zu verwendenden Röstöfen ist neben anderem zu berücksichtigen, daß die entstehenden Röstgase heute ganz allgemein wegen ihres hohen Gehaltes an schwefliger Säure unschädlich gemacht werden müssen. Alle Versuche, die schweflige Säure aus den Gasen durch Chemikalien u. s. w. zu entfernen, wie sie in großem Maßstabe namentlich in Oberschlesien am Ende des vorigen und dem Anfang dieses Jahrhunderts durchgeführt worden sind, haben zu keinem günstigen Ergebnisse geführt. Man ist also gezwungen, die schweflige Säure auf Schwefelsäure zugute zu machen, auch wenn dieser Prozeß für das betreffende Werk wegen schlechter Absatzmöglichkeit für Schwefelsäure keinen wirtschaftlichen Erfolg bedeutet, um Land- und Forstwirtschaft zu schonen. Die Verwendung von Röstöfen, bei denen die Röstgase ohne weiteres ins Freie gelassen werden, ist daher in Kulturstaaten verboten. Dementsprechend sind in Kulturstaaten heute nur solche Röstöfen in den Zinkhüttenbetrieben in Anwendung, bei denen die Unschädlichmachung der Rauchgase durch ihre Verarbeitung auf Schwefelsäure möglich ist; es sind dies die Gefäßöfen, die Muffelöfen, und die Sinterröstapparate.

Die Haufen (s. Kupfer, Bd. VII, 116), Stadeln (s. Bd. VII, 117), Schachtöfen, Kiln- (s. Bd. VII, 118) und GERSTENHÖFER-Öfen (s. Bd. VII, 119) sind vereinzelt zum Vorrösten der Blende verwendet worden; der Röstung in diesen Apparaten hatte stets eine Nachröstung in Flammöfen oder Muffelöfen zu folgen; überdies gestattet die Röstung in Haufen und Stadeln keine Unschädlichmachung der Röstgase. Lange Zeit hat man für die Röstung der Zinkblende Flammöfen (s. Kupfer, Bd. VII, 123ff.; Blei, Bd. II, 420) verwendet. Bei diesen Öfen ist die Verarbeitung der schwefligen Säure auf Schwefelsäure nicht möglich, da sie durch die Feuerungsgase stark verdünnt und verunreinigt ist. Versuche, die Röstgase auf anderem Wege, wie z. B. durch Behandlung mit Kalkmilch u. s. w., durch Berieselung in mit Kalkstein gefüllten Türmen mit Wasser u. s. w., unschädlich zu machen (s. LIEBIG, S. 268, 776), sind fehlgeschlagen, und so hat die Verwendung der Flammöfen bis auf vereinzelte Fälle zugunsten der von Gefäßöfen aufhören müssen bzw. ist von den maßgebenden Behörden verboten worden. Allgemein wurde früher von den Flammöfen der Fortschaufelungsofen (s. Kupfer, Bd. VII, 124; Blei, Bd. VII, 420), der in Oberschlesien nach seiner Heimat auch als Freiberger Ofen bezeichnet wurde, als Handröstofen verwendet.

Dieser Ofen hatte für die Blenderöstung etwa folgende Dimensionen: Herd 2,5 – 3 *m* breit, bis 15 *m* – meist nicht über 7 *m* – lang, Entfernung von Arbeitstür zu Arbeitstür 1,5 – 2 *m*, Gewölbehöhe 0,5 – 0,6 *m*, Schichtdicke 5 – 12 *cm*, Röstdauer 24ʰ, Durchsetzquantum bis 5 *t* Röstblende in 24ʰ bzw. 75 – 260 *kg* Rohblende auf das m^2 Herdfläche in 24ʰ. Abröstung bis auf 1% Sulfidschwefel, Kohlenverbrauch 25% und darüber; diese Öfen sind auch mehretagig gebaut geworden. Man hat auch Flammöfen mit mechanischer Krählung im Interesse der Ersparnis an Arbeitslöhnen verwendet. So standen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika die Öfen von ROPP (s. Blei, Bd II, 422; Kupfer, Bd. VII, 125), WETHEY (s. Kupfer, Bd. VII, 125), PEARCE und BROWN in Anwendung. Beispiele: Einherdiger BROWN-Hufeisenofen: 2,41 *m* breit, 41 *m* lang, 100 m^2 Röstfläche, röstet in 24ʰ 11 – 12,5 *t* Blende mit 60 – 90% minderwertiger Kohle ab; Kraftverbrauch 2 *PS*. Der größte gebaute Ofen hat 218 m^2 Röstfläche, Durchmesser des ganzen Ofens 35,7 *m*. Doppelherdiger Turmofen von PEARCE mit 110 m^2 Röstfläche leistet in 24ʰ 10 – 11 *t*. Beide auf 1 m^2 Röstfläche in 24ʰ also 100 – 125 *kg* Rohblende. Weiter sind Trommelöfen (s. Kupfer, Bd. VII, 125) für die Röstung von Zinkblende versuchsweise verwendet worden.

Alle diese Öfen sind aus den oben angegebenen Gründen durch die Gefäßöfen verdrängt worden. Bei den Gefäßöfen (s. Kupfer, Bd. VII, 126), Muffelröstöfen, werden die Röstgase von den Heizgasen getrennt geführt. Das Erz befindet sich in einem oder mehreren kastenförmigen Gefäßen, in denen es entgegengesetzt dem Strome der Luft und der Röstgase von dem einen Ende des Herdes, dem Eintragsende, zu dem anderen Ende, dem Austragsende, unter dauerndem Durchrühren und Durchkrählen bewegt wird. Eine oder mehrere Feuerungen liefern Heizgase, die die Muffeln umspülen und so sie beheizen, ohne daß das Erz und die Röstgase mit dem Brennstoff und den Feuergasen in Berührung kommen. Die

ersten Versuche, die Röstgase von den Heizgasen zu trennen, d. h. die Röstung der Blende in von außen geheizten Muffeln vorzunehmen, wurden im Jahre 1855 von der CHEMISCHEN FABRIK F. W. HASENCLEVER & Co., Stolberg i. Rhld., der jetzigen CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA, gemacht. Sie führten schließlich zu dem im Jahre 1872 von R. HASENCLEVER und W. HELBIG erbauten Turmofen mit einer schiefen Ebene, an den sich eine von oben und unten geheizte Muffel anschloß. Dieser Ofen fand im Rheinland und in Oberschlesien eine ausgedehnte Verwendung, trotzdem mit ihm nur etwa $^2/_3$ des nutzbaren Schwefels gewonnen werden konnten. Der erste, dem es 1882 gelang, einen wirklich brauchbaren Muffelofen zu bauen, war R. G. MAX LIEBIG, Letmathe, in Gemeinschaft mit EICHHORN, *D. R. P.* 21032 [1882]. In diesem Ofen gelang es, Blende totzurösten und den gesamten nutzbaren Schwefel für die Schwefelsäurefabrikation zu verwerten. Der Ofen erinnert in seiner Bauart sehr an den MALÉTRA-Ofen (s. Kupfer, Bd. VII, 119), der aber als Schachtofen gebaut ist. Der ursprüngliche Ofen hat mehrere Änderungen erfahren und ist in seiner neueren Form in Abb. 201 veranschaulicht.

Die Bearbeitung des Erzes erfolgt wie bei dem Fortschaufelungsofen, dem Freiberger Ofen, von den Längsseiten des Ofens aus, und das Transportieren findet in der Richtung dieser statt. Der Ofen ist in der Ofenmitte geteilt, so daß ein solcher Doppelofen aus 4 getrennten Röstabteilungen, auf jeder Längsseite 2, besteht, die von einer Feuerung beheizt werden. Der Ofen hat 4 Herde, von

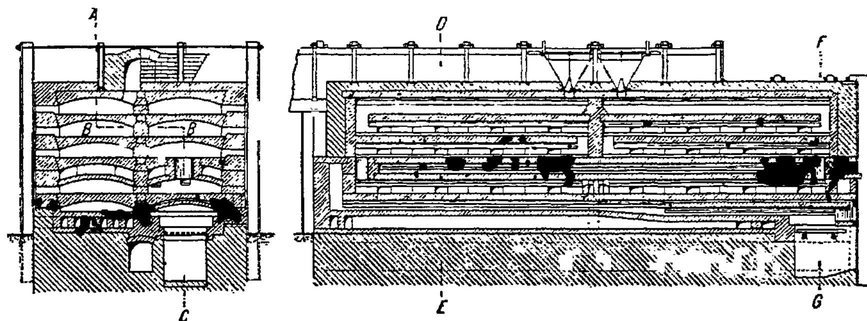


Abb. 201. Neuerer Blenderöstofen von EICHHORN und LIEBIG.

denen die beiden untersten beheizt werden. Die Röstluft wird unter der Sohle des Feuerkanals vorgewärmt und durch die Scheidewand der beiden Öfen hindurch der untersten Muffel zugeführt. Der ältere Ofen liefert bei einem Kohlenverbrauch von 27% 3–3,5 *t* Röstblende, der neuere Ofen dagegen bei einem Kohlenverbrauch von 21% 5–5,3 *t* Röstblende.

J. GRILLO, Hamborn, erbaute einen Ofen mit 4 Herden, zu je 2 übereinander angeordnet, die parallel zu den gemeinsamen Heizzügen in der Längsrichtung des Ofenblockes verliefen. Die Röstplatten waren bei diesem Ofen durch Muffeln ersetzt.

Die Versuche von R. HASENCLEVER, dem Direktor der CHEMISCHEN FABRIK RHENANIA, führten schließlich zu einem Muffelröstofen, HASENCLEVER-Ofen, RHENANIA-Ofen (s. Kupfer, Bd. VII, 126, Abb. 66) genannt, der nunmehr ganz allgemein als Zinkblenderöstofen Verwendung fand und in seiner Grundform als Handröstofen jetzt noch, wenn auch nur vereinzelt, für die Zinkblenderöstung benutzt wird. Je nach der Art der zu verarbeitenden Erze sind die Öfen in der Bd. VII, 126, angegebenen Form, bei der die Muffeln vollständig von Feuergasen umspült werden, oder in derjenigen, bei der die untere und mittlere Muffel oder auch nur die unterste Muffel beheizt wird, in Anwendung. Bei schwefelreichen Erzen, wie den Zinkblenden, läßt man die Heizkanäle zwischen den beiden oberen Muffeln weg, derart, daß man die Heizgase nur die unterste Muffel unten und oben umspülen läßt und sie dann über die oberste Muffel zum Essenkanal zurückführt. Weiter hat man dann den Ofen nur noch mit 3 Muffeln versehen. Für die Zinkblenderöstung hat man schließlich die einzelnen Muffeln durch in ihrer Mitte aufgeführte senkrechte Scheidewände in der Längsrichtung des Ofens in 2 Teilöfen geteilt und die untereinanderliegenden Hälften durch senkrechte Kanäle so miteinander verbunden, daß die Blende die beiden untereinanderliegenden Muffelhälften von oben nach unten

getrennt durchwandern muß, also nur die Hälfte des früheren Weges zurückzulegen hat. Die Heizgase werden aber auch weiterhin durch die Heizkanäle unverändert durch die ganze Länge des Ofens, also durch beide Teile des Röstofens, hindurchgeführt (Abb. 202).

Man baut je 2 Öfen mit der Rückwand in der Längsrichtung aneinander, so daß bei den neueren Zinkblenderöstöfen das ganze Ofenmassiv aus 4 einzelnen Abteilungen, in deren jeder die Erze für sich bearbeitet werden, besteht. Je 2 Abteilungen einer Längsseite werden durch eine Feuerung auf der Schmalseite des Massives und durch die in der Längsrichtung durch die beiden Abteilungen hindurchgehenden Heizkanäle beheizt. Die Muffeln dieser Öfen sind 12,4 *m* lang und 1,5 *m* breit. Jede Muffel ist durch einen Scheider in 2 Abteilungen von je 6,25 *m* Länge geteilt. Das Gewölbe der Muffeln ist in der Mitte 0,23 *m* und an den Seitenwänden 0,125 *m* hoch. Vielfach gibt man der oberen Muffel eine größere Muffelhöhe, 33 *cm*, als den übrigen Muffeln, 28 *cm*, entsprechend dem größeren Volumen, das Erz und Gase in der oberen Muffel einnehmen. Die Schichtdicke des Erzes wird in der oberen Muffel am größten, in der untersten am kleinsten gehalten, so daß sich die Posten auf die einzelnen Sohlen nicht gleichmäßig verteilen; auf der obersten Sohle liegen 5–6, auf der mittleren 4–5 und auf der untersten 3 Posten zu je 400–600 *kg*. Jede Muffel hat 10–12 Arbeitsöffnungen, also in jeder Abteilung 5–6. Sie werden durch gußeiserne Schiebetüren verschlossen.

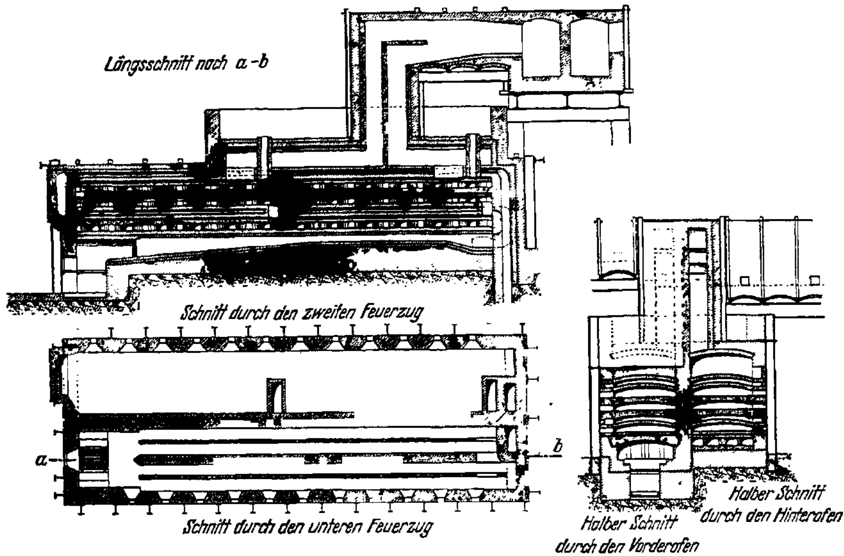


Abb. 202. RHENANIA-Blenderöstofen der ZINKHÜTTE BIRKENGANG, Stolberg, i. Rhld.

Die Belegschaft beträgt 1 Mann in 8stündiger Schicht auf jeder Ofenseite. Leistung eines Doppelofens bis zu 6 *t* in 24h bzw. 44–83 *kg* je m^2 Herdfläche. Der Brennstoffaufwand beträgt 25–30%. Entschwefelung bis auf 1% Sulfidschwefel, SO_2-Gehalt der Röstgase 5–6 *Vol.-%*. Es wird alle 6h eine Post von 600–1000 *kg* gezogen. Das Erz bleibt insgesamt 4–7 Tage im Ofen. Temperatur der obersten Muffel etwa 500–600°, der mittleren 600–800°, der untersten 800–900°; Temperatur der Abgase 400–500°. Beispiel der Entschwefelung: Das Roherz enthält 26,5% *S*, das Röstgut am Ende der obersten Muffel 21,7–15,4% *S*, am Ende der mittleren 12,4 bis 10,0% *S*, am Ende der unteren Muffel, also nach beendigter Röstung, 1,0–0,75% *S*.

Der Ofen von H. PETERSEN (*D. R. P.* 196216 [1906]) unterscheidet sich von dem beschriebenen RHENANIA-Ofen dadurch, daß die Teilung des Doppelofens nicht in der Längsrichtung, sondern in der Querrichtung erfolgt, derart, daß 2 parallele Abteilungen gemeinsame Feuerung besitzen, so daß bei erforderlichen Reparaturen oder bei Umbau der an der Reparatur nichtbeteiligte Ofenteil im Betrieb bleiben kann. Die Heizgase strömen nacheinander unter den untersten Sohlen beider Parallelabteilungen hin und verteilen sich dann gleichmäßig auf beide Öfen.

DELPLACE hat an die Stelle der oberen Muffel, die zu beheizen nicht nötig ist, 6–7 Platten in seinen Ofen eingebaut, auf denen das Erz, ähnlich wie bei dem Schachtofen von MALÉTRA (s. Kupfer. Bd. VII, 120), von oben nach unten bis zur untersten Platte wandert, die von unten beheizt wird. 12 solcher Öfen sind gewöhnlich zu einem Ofenblocke vereinigt. Je 3 Öfen werden durch eine sinnreiche

Feuerung beheizt, die unter dem mittleren Ofen liegt, während unter den beiden anderen je ein Rekuperator zur Vorwärmung der Röstluft eingebaut ist (Abb. 203*a* und 203*b*).

Der Brennstoff, der staubförmig und minderwertig sein kann, aber sich verkoken lassen muß, kommt in die Muffel *F*, die von der Ofenwärme geheizt wird; die entwickelten Gase gehen teils in die Verbrennungskammer *E*, teils direkt unter die unterste Herdsohle, wo sie zur Verbrennung gelangen und nur die unterste Herdsohle *H* von unten heizen. Die Feuergase treten dann in je einen Rekuperator, den sie von oben nach unten durchstreichen, während die zu erwärmende Luft von unten nach oben durchgeleitet wird; die so bis auf 700° vorgewärmte Röstluft wird bei *H* in die unterste Sohle geleitet und befördert die Abröstung sehr. Die sich sehr gleichmäßig entwickelnden Röstgase werden aus allen Abteilungen im Kanal *D* gesammelt. Der Ofen bedeutet dem RHENANIA-Ofen gegenüber bezüglich der Bearbeitung des Erzes eine Verbesserung insofern, als das Erz rechtwinklig zur Ofenlängsrichtung geschoben und gezogen wird, eine Arbeit, die natürlich leichter ist als das Fortschaufeln in der Längsrichtung des Ofens, wobei die Muskulatur des Arbeiters durch die dem Rudern ähnliche Bewegung des Gezähes stark beansprucht wird. Der DELPLACE-Ofen ist ein Massiv von 3,5 *m* Länge, 1,4 *m* Breite mit 7 Röstplatten in 15 – 18 *cm* Abstand übereinander. Die Röstfläche beträgt 35 m^2 und der Röstweg 12,5 *m*. 4 solcher Massive sind zu einem Block vereint. Der Brennstoffaufwand beträgt 10 – 16%, meist minderwertige Staubkohle, und ein Ofen leistet 1300 *kg* Röstgut in 24h bzw. ein Block mit 12 Abteilungen bis etwa 15 *t*, also rund 37 *kg* je m^2 Herdfläche. Ein Ofen erfordert in 24h 1½ Mann Belegschaft.

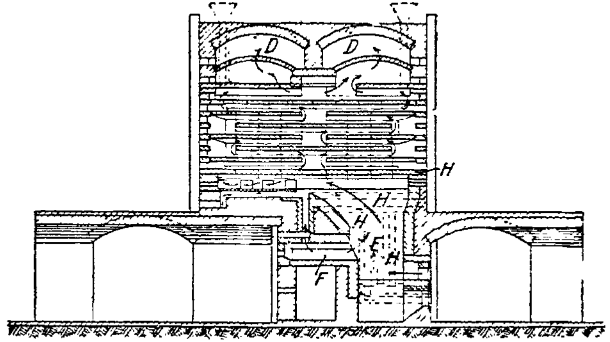


Abb. 203*a*. DELPLACE-Röstofen (Schnitt durch die Feuerung).

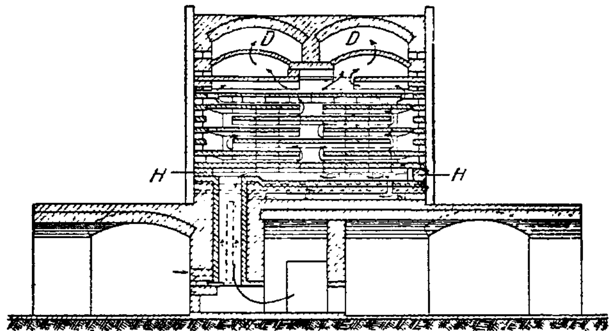


Abb. 203*b*. DELPLACE-Röstofen (Schnitt durch den Rekuperator).

Um an Arbeitslöhnen zu sparen, ist man allmählich dazu übergegangen, auch die Gefäßöfen für die Zinkblenderöstung mit mechanisch angetriebenen Rühr- und Transportvorrichtungen zu versehen, u. zw. waren es die Zinkhütten der Vereinigten Staaten, die zuerst die Gefäßöfen in dieser Richtung weiterentwickelt haben. In Deutschland fanden zunächst nur vereinzelte Versuche in dieser Richtung statt: Der Ofen von HAAS (*D. R. P.* 23080), der betreffende Ofen war ein abgeänderter MCDOUGALL-Ofen (siehe Kupfer, Bd. **VII**, 121), als Gefäßofen gebaut; der ROSS-WELTER-Ofen, die Totröstung erfolgte in einem an den MCDOUGALL-Ofen anschließenden Muffelröstofen von Hand (*D. R. P.* 24155 [1883]); der Ofen von SÄGER auf BERNHARDI-Hütte, Oberschlesien, nach dem Prinzip des ROPP-Ofens als Gefäßofen gebaut. Schließlich warf man sich auf dieses Gebiet, und die Zahl der Vorschläge für Ofenkonstruktionen wurde sehr groß. Nur ein sehr kleiner Teil dieser Vorschläge ist zur Ausführung gelangt, und schließlich haben sich nur wenige Ofentypen in der Praxis erhalten. Berichte über die Vorschläge von Ofenarten bringen die Aufsätze von E. SCHÜTZ (*Metall u. Erz* **8**, 635 [1911]) und von W. HOMMEL (ebenda **9**, 281 [1912]).

Öfen, bei denen man den rechteckigen Grundriß des RHENANIA-Ofens beibehalten hat, sind: der Ofen von HEGELER und der MERTON-Ofen. Der HEGELER-Ofen (Abb. 204*a* und *b*) ist in einer großen Anzahl von Anlagen in den Vereinigten Staaten in Anwendung – ein solcher Ofen steht auch auf der SÄGER-Hütte der GIESCHE SPOLKA zu Rosdzien in Polnisch-Oberschlesien in Betrieb. Dieser Ofen

ist in seiner jetzigen Bauart ein siebensohliger langherdiger — je Herd 23 *m* lang, 1,85 *m* breit — rechteckiger Muffelofen, der mit einem eigenartigen Rührwerkmechanismus versehen ist. 2 Öfen sind mit ihrer Längsseite aneinander gebaut. Die Krählvorrichtung ist für die gleiche Etage zweier mit der Längswand aneinander gebauten Öfen gemeinsam. Der Antrieb der Krählvorrichtung liegt auf einer der Schmalseiten des Ofens. Die Krähleinrichtung (LIEBIG, l. c., S. 301 ff.) besteht für jede Etage aus einem schlittenförmigen Eisenrahmen, an dem 2 oder 3 Messer, mit der Schneide nach vorn gerichtet, das Röstgut von der Sohle abheben und umwenden. Dahinter sind an einem Querarm dreikantige Krähler befestigt, die zur Fortbewegung und weiteren Durchrührung des Röstgutes dienen. Der Schlitten wird durch eine lange Eisenstange, von der Länge des Ofens, durch eine Antriebvorrichtung durch den Ofen hindurchgezogen und gelangt auf ein außerhalb stehendes drehbares Fahrgestell. Dieses wird um 180° gedreht und bringt den Schlitten, nachdem er von der Zugstange gelöst ist, zum Parallelherde, wo er von einer von der entgegengesetzten Seite eingeführten Zugstange erfaßt und durch die Muffel nach der anderen Schmalseite des Ofens gezogen wird. Schlitten und Zugstangen befinden sich in den Pausen außerhalb des Ofens zur Abkühlung. Die Zugstangen ruhen auf an Eisengerüsten befestigten Rollen und werden durch am Ende angebrachte endlose Ketten, die über die Antriebsräder geschlungen sind, bewegt. Die Bewegung des Schlittens erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 0,25 *m* je Sekunde; das Durchlaufen dauert je $1^1/_2$ Minuten, und das Rühren findet in Abständen von je $^1/_2$—1^h statt. Das Erz wandert durch die sieben Etagen hindurch und legt hierbei von der obersten Sohle bis zu seinem Austrag einen Weg von 160 *m* zurück. Die in besonderen Lufterhitzern stark vorgewärmte Röstluft geht den umgekehrten Weg als das Erz.

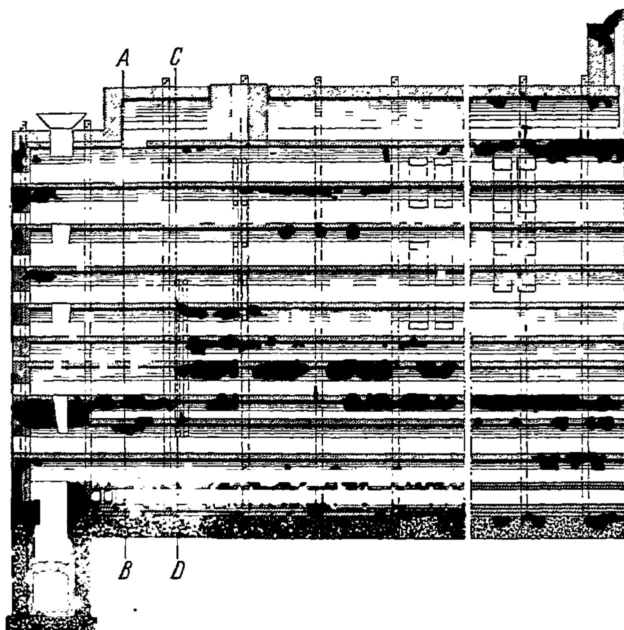


Abb. 204*a*. Krählofen von HEGELER. Schnitt in der Längsrichtung durch das Beschickungsende.

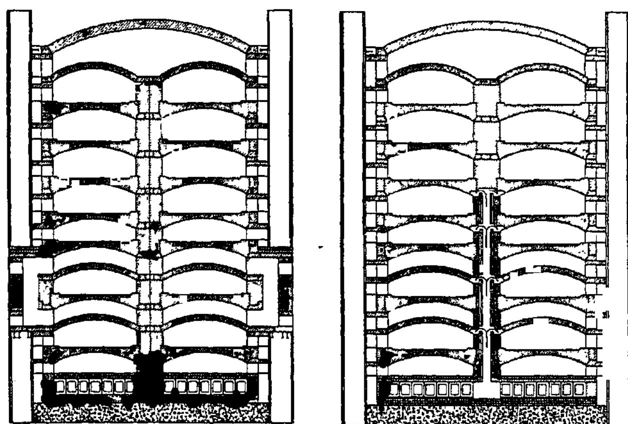

Schnitt *A—B* Schnitt *C—D*

Abb. 204*b*. Krählofen von HEGELER. Schnitt in der Breitenrichtung.

Die Heizung erfolgt für jede Ofenhälfte für sich durch Generatorgas, das zunächst unter dem untersten 7. Herd, dann zwischen dem 7. und 6., weiter

zwischen dem 6. und 5. Herd in Heizkanälen durch den Ofen geführt wird. Von da wird das Gas in einen außerhalb des Ofens stehenden Rekuperator geführt, wo es zur Erwärmung der Oxydationsluft für die drei bis vier untersten Herde verwendet wird. Die Luft wird dann weiter in Kanälen, die unter dem untersten Heizkanal liegen, erhitzt, ehe sie in die unteren Muffeln eintritt. Den oberen 5 Herden kann man durch in der Mittelwand liegende, nach obenhin offene Schächte kalte Luft zuführen.

Die Leistung des Doppelofens beträgt 30—40 $t/24^h$ oder 50—67 *kg* je m^2 Herdfläche. An Brennstoff verbraucht der Ofen 25—30% des Röstgutes. Der Ofen benötigt 10 Mann je Schicht und 15 *PS* an Kraft. Die Blende bleibt 72^h im Ofen. Das Erz wird bis auf unter 1% Sulfidschwefel abgeröstet. Der Ofen eignet sich nicht für feines Material, Flotationskonzentrate, da dieses vor dem Krählrechen vorausfließt und dann wie Wasser aus dem Ofen herausschießt. Die Anlage- und Betriebskosten sind sehr groß; der Brennstoffverbrauch ist ebenfalls sehr groß; die Röstgase sind ziemlich arm.

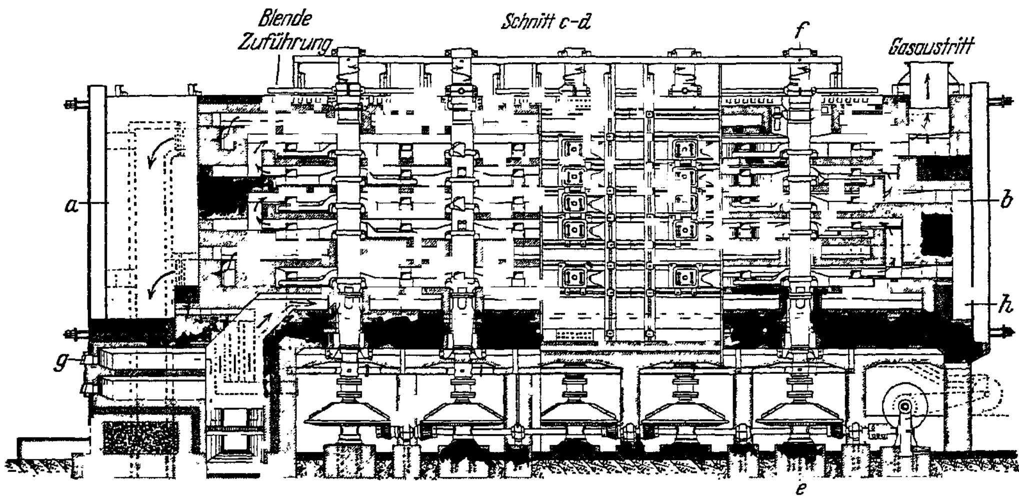


Abb. 205. MERTON-Ofen.

In ganz anderer Weise sucht der MERTON-Ofen (Abb. 205), der in England und in Deutschland in Anwendung steht, die Frage des Transportes und des Durchrührens des Erzes auf mechanischem Wege zu lösen. Der Ofen besitzt 5 rechtwinkelige Herde, von denen die beiden untersten als Muffeln ausgeführt sind. Außerdem werden die abziehenden Gase über den obersten Röstherd unter den Trockenherd geführt. Der Ofen ist mit 5 luftgekühlten Hohlwellen ausgestattet, die, durch die 5 Herde hindurchgeführt, Rührarme tragen, die auf den einzelnen Sohlen das Durchrühren und Transportieren des Röstgutes bewirken. Die Blende durchwandert die 5 Etagen, wie beim RHENANIA-Ofen durch die Rührwerke weitertransportiert. Jeder Herd besitzt an den Wellen Durchlaßöffnungen, die durch Schieber verschlossen werden können. Durch das Öffnen und Schließen dieser ist man in der Lage, das Erz längere oder kürzere Zeit in einer Muffel zu belassen, um auf diese Weise die Abröstung der Blende in den einzelnen Etagen zu regeln. Die Leistung des Ofens beträgt 12 *t* Röstgut in 24^h bei einem Kohlenverbrauch von 15% bis 20%, je nach der Art der verwendeten Kohle, sowie einem Kraftverbrauch von 10 *PS*. Für die Bedienung zweier Öfen ist in der Schicht ein Mann erforderlich.

Bei dem in den Vereinigten Staaten auf dem Werke der AMERICAN ZINC AND LEAD SMELTING CO., Columbus, Ohio, in Anwendung gebrachten ORD-Ofen (*Metall u. Erz* 22, 230 [1925]), der eine Art gemuffelter WEDGE-Ofen ist, sucht man dadurch,

daß man mit Hilfe entsprechender Einrichtungen nicht nur in den obersten Herd, sondern auch in die verschiedenen unteren Herde Rohblende und damit zu verbrennenden Schwefel einführt, auf den einzelnen Herden durch den Schwefel eine gleichmäßige Temperatur zu erreichen, so daß man auf eine besondere Heizung verzichten kann. Die Kühlungsluft der Welle wird den Muffeln, vorgewärmt durch einen Teil der Krählarme, zugeführt. Die Krählarme, soweit sie hohen Temperaturen ausgesetzt sind, bestehen aus Ferrochrom, während die übrigen Arme aus Grauguß hergestellt sind. Ausführliche Angaben über diesen Ofen und seine Leistungen im Dauerbetriebe sind in der Literatur bis jetzt nicht gemacht worden.

Auf der ZINKHÜTTE BIRKENGANG zu Stolberg ist nach dem Vorschlage von HOMMEL versucht worden, den Transport und das Durchrühren der Erze in einem RHENANIA-Ofen durch Rührwerke, die auf der Längsseite des Ofens liegen und die Arbeitsbewegung des Arbeiters nachahmen sollen, zu bewirken. Dieser Versuch ist aber gescheitert, da durch die Bildung von Ansätzen an toten Stellen der Widerstand für das Rührwerk so groß wurde, daß Teile desselben brachen.

Man hat für die Abröstung von Zinkblende auch Öfen mit kreisförmigem Grundriß in Anwendung gebracht, bei denen die Krählvorrichtung wie bei den Schachtöfen vom Typ HERRESHOFF (s. Kupfer, Bd. VII, 121) durch eine zentrale Welle angetrieben wird, oder bei denen der Antrieb des Ofens selbst oder der der Krählvorrichtung allein außerhalb des Ofens an seinem Umfange erfolgt.

Der erstere Typ von Öfen eignet sich für die Totröstung von Zinkblende wenig, wohl aber für die Vorröstung von Zinkblende, für ihre Totröstung auf DWIGHT-LLOYD- bzw. SCHLIPPENBACH-Apparaten und für ihre sulfatisierende Röstung für die Laugerei. Sollen bei diesem Ofentyp große Leistungen bei gleichzeitiger möglichst weitgehender Abröstung bzw. Totröstung der Blende erzielt werden, so müssen den Öfen, um eine entsprechend große Röstfläche zu bekommen, große Durchmesser gegeben werden, oder sie müssen mit einer großen Anzahl von Etagen versehen werden, so daß sie sehr hoch werden. Im ersten Falle werden die Krählarme sehr lang und, um sie stabil zu erhalten, sehr dick. Die Folge davon ist, daß die Gewölbehöhe an dem Umfang, die ja durch die Höhe der Krählvorrichtung gegeben ist, ziemlich hoch und dementsprechend die Gewölbehöhe in der Mitte überaus hoch wird; die Muffeln werden sehr hoch und dementsprechend auch die Luftschicht über dem Röstgut sehr hoch. Dies führt bei der Röstung zu einem großen Luftüberschuß mit erheblichem Wärmeverlust, der durch entsprechend stärkere Beheizung des Ofens gedeckt werden muß, und zu verdünnten Gasen. Sucht man dies zu vermeiden, indem man die Röstgase langsam abführt, so verlangsamt man dadurch die Abröstung und unterstützt die unangenehme Zinksulfatbildung. Man kann nun die Gewölbehöhe an der Welle gleich groß machen wie am Umfange dadurch, daß man der Sohle eine dem Gewölbe entsprechende Wölbung gibt. Diese Bauart der Muffel macht aber die Auswechselung der Krähler unmöglich und ist daher für die Praxis ungeeignet. Im zweiten Falle, Öfen mit kleinem Durchmesser bei großer Zahl der Herde, wird die Höhe des Ofens sehr groß und die Wärmeausnutzung schlechter, und dementsprechend muß man im unteren Teile des Ofens mehrere Heizzüge zur genügenden Erwärmung einbauen, wodurch eine weitere Erhöhung der Öfen eintritt. Diese Öfen verbrauchen sehr viel Brennstoff. Eine Verteilung der Röstarbeit auf 2 oder mehrere Öfen, wie sie von v. ZALEWSKI vorgeschlagen worden ist, von denen der eine die Vorröstung besorgen soll, deren Gase der Schwefelsäurefabrik zugeführt werden, während deren zweiter und dritter direkt geheizter Ofen der vollständigen Totröstung der Blende dienen soll, hat den Nachteil eines hohen Brennstoffverbrauches.

Für die Vorröstung der Zinkblende für das Verblasen auf Saugeapparaten haben sich die Öfen nach Typ HERRESHOF anscheinend ganz gut bewährt, wie aus ihrer Einführung in Zinkhütten anzunehmen ist. Auch eignen sich derartige

Öfen, wie z. B. der WEDGE-Ofen (s. Kupfer, Bd. VII, 123), natürlich sehr gut für die sulfatisierende Röstung der Zinkblende für die Laugerei und finden daher für diese Zwecke eine weitgehende Verwendung in der Praxis.

Der im Abschnitte Vorröstofen für Verblaseverfahren (s. S. 626) beschriebene siebenetagige Ofen der MASCHINENBAU-ANSTALT „HUMBOLDT", Köln-Kalk, verarbeitet bei der Totröstung von Zinkblende 50–58% *Zn*, 0,8–1,6% *Pb*, 4,5–8% *Fe*, 1–3,5% SiO_2, 1,5–2,5% Al_2O_3, 3% $CaO + MgO + BaO$, 30–32% Gesamtschwefel einschließlich 0,8–1% Sulfatschwefel, bei einem Brennstoffverbrauch von 5–6% und einem Gesamtschwefelgehalte des Röstgutes unter 2% bei 0,4–1,2% Sulfidschwefel 50000–55000 *kg* Rohblende.

Dem zweiten oben gekennzeichneten Typ von Röstöfen gehören die Öfen von SPIRLET und der Ofen von BALZ an, deren erster seit vielen Jahren mit gutem Erfolge in der Praxis in Anwendung steht, während der in neuester Zeit konstruierte Ofen von BALZ mit seinen großen Verbesserungen gegenüber den bisherigen Öfen erst am Beginn der Einführung in die Zinkindustrie steht.

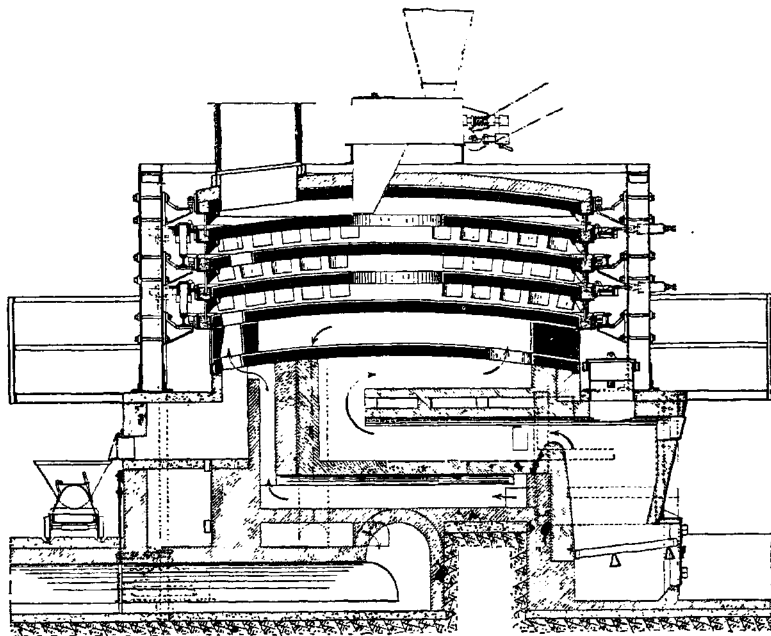


Abb. 206. SPIRLET-Ofen.

Der SPIRLET-Ofen (Abb. 206) ist dadurch gekennzeichnet, daß er aus 4 abwechselnd drehbaren und feststehenden Gewölben, die gleichzeitig Gewölbe für die untere Etage und Sohle für die obere Etage sind, besteht. Die Krähler sind entsprechend geformte Schamottesteine, die in das Gewölbe eingesetzt sind. Auf diese Weise vermeidet man die Verwendung von besonderen Krählarmen und kann dadurch die Muffelhöhe sehr niedrig halten, wodurch die bei der Verwendung von Krählarmen auftretenden oben angegebenen Nachteile vermieden werden. Der Antrieb der bewegten Gewölbe erfolgt vermittels Zahnkränze und Ritzel von außen, so daß das Innere des Ofens vollständig frei von jedweden Eisenteilen ist. Diese Ausführungsweise bedeutet einen wesentlichen Vorteil gegenüber den nach dem Typ HERRESHOF gebauten Röstöfen, bei denen eine starke Abnutzung der im Innern des Ofens liegenden Antriebswelle und der Krählarme durch den Angriff der sauren Röstgase erfolgt und so zu einem häufigeren Auswechseln der Eisenteile Anlaß gibt (s. Kupfer, Bd. VII, 120 ff.). Es werden die Gewölbe der 2. und 4. Sohle bewegt, während die der 1. und 3. feststehen. Die Abdichtung der einzelnen Ofenräume nach außen erfolgt durch Sandrinnen. Der Ofen ist als Gefäßofen gebaut in der Weise, daß nur die 4. Sohle

durch eine Halbgasfeuerung von unten beheizt wird, während die übrigen Sohlen keine Beheizung besitzen.

Zwei Nachteile machten sich bei der Verwendung der Öfen in der ursprünglichen Form bemerkbar, das waren die zwangläufige Bewegung des Ofens und die stark mechanische und chemische Abnutzung der Krählsteine. Der Gang des Ofens konnte, da er 2 feststehende und 2 bewegliche Sohlen hatte, nur im ganzen reguliert werden, d. h. man konnte den Ofen nur im ganzen schneller oder langsamer laufen lassen, je nach der Art und dem Grade der Abröstung der Blende. War die Blende auf der untersten Sohle nicht gut abgeröstet, dann gab es kein Mittel mehr, die Zinkblende im Ofen zurückzuhalten und totzurösten; sie mußte aus dem Ofen heraus. In Erkenntnis dieses Grundfehlers und zu seiner Behebung hat die RHEINISCH-NASSAUISCHE BERGWERKS- UND HÜTTEN-A. G. (GOLDMANN, *Metall u. Erz* **20**, 241 [1923]) den zwangsläufigen Gang der beweglichen Sohlen dadurch beseitigt, daß man jede mit einem besonderen Antrieb versehen hat. Jetzt konnte man je nach dem Abröstungsgrad die einzelnen Sohlen schneller und langsamer laufen lassen, ohne an der Aufgabevorrichtung und damit an der Produktion des Ofens etwas zu ändern (*D. R. P.* 326 440 [1919]).

Die Krählsteine sind in dem Ofengewölbe mit Nut und Feder eingemauert und bilden daher mit ihm ein Ganzes. Durch die mechanische Arbeit der Krählsteine wie auch durch die chemische Einwirkung der Röstgase nutzen sich die Steine ab, der Ofen geht in seiner Leistung zurück und muß nach einer gewissen Zeit wegen seiner allzu geringen Leistung außer Betrieb gesetzt werden, um die Zähne durch neue ersetzen zu können, was keine einfache Arbeit ist, da hierzu die einzelnen Gewölbe von dem Ofen abgehoben werden müssen. Während der Ofen in den ersten 2—3 Monaten z. B. 4—5 *t* Röstgut geliefert hat, beträgt seine Produktion nach 6 Monaten infolge der Abnutzung der Krähler nur noch 50—60% der Ursprungsleistung. Läßt man in diesem Zustande den Ofen weiterlaufen, so sinkt seine Leistung noch weiter. Je nachdem, ob man dies tut oder ihn außer Betrieb setzt, um ihn mit neuen Sohlen und Krählsteinen zu versehen, sind natürlich auch die Angaben über die Lebensdauerzahlen für einen SPIRLET-Ofen verschieden. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, machte die RHEIN.-NASSAUISCHE BERGWERKS- UND HÜTTEN-A. G. (*D. R. P.* 337 262 [1920]) den Krählstein auswechselbar, indem sie ihn in einen in dem Gewölbe vermauerten Haltestein und in einen der mechanischen und chemischen Abnutzung ausgesetzten Krählsteinschuh teilte. Der letztere ist mit dem ersteren lose durch Nut und Feder verbunden und kann jederzeit ohne Störung des Betriebes je nach Bedarf ersetzt werden. Es traten nun auch hierbei noch Schwierigkeiten auf. Zwischen Nut und Feder des Krählsteins setzte sich die feine Blende fest, und durch die hohe Temperatur wurde bei bleihaltigen Blenden die Bildung eines leicht schmelzbaren Bleisilicates begünstigt, so daß Haltestein und Schuh zu einem festen Gefüge derartig zusammenbackten, daß der Schuh nicht mehr entfernt werden konnte, was etwa nach $1^1/_2$—2 Monaten eintrat. Man mußte also jeweilig sämtliche Schuhe vor Ablauf dieser Zeit auswechseln, um auf diese Weise die ursprüngliche Leistung jeweils um $1^1/_2$—2 Monate zu verlängern. Dieser Schwierigkeit trug W. HOCKS (*D. R. P.* 358 061) dadurch Rechnung, daß er neben solchen, besonders durch Silicatbildung gefährdeten Krählsteinen noch mehrere Reserve-Haltesteine ohne Schuh vorsah, die dann benutzt wurden, wenn sich die Schuhe der ursprünglichen Krählsteine aus dem Haltesteine nicht mehr entfernen ließen.

Die Öfen werden im allgemeinen in 2 Größen mit einem etwas größeren und einem etwas kleineren Durchmesser gebaut. Je nachdem leistet der Ofen 3,5—6 *t* Röstblende in 24^h bei einem Brennstoffverbrauch von 8—15% des Austrages und einem Kraftverbrauche von 1—2 *PS* für den Ofen und 3 *PS* für die automatische Beschickungseinrichtung, z. B. Muffeldurchmesser 3,9 *m*, Gewölbehöhe 16 *cm*, Brennstoffaufwand 10%, Kraftbedarf 1 *PS*, Leistung 5 *t* Blende/24^h.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Entwicklung der Zinkblenderöstung im Röstofen bedeutet das Röstverfahren von BALZ (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* 24, 413 [1927]). Wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich ist, bestehen die mechanischen Zinkblenderöstöfen aus einer Reihe von übereinander gelegenen Muffeln, die die Blende von oben nach unten durchwandert, während Röstluft und Röstgase den umgekehrten Weg durchlaufen. Die unterste Muffel wird durch eine Feuerung beheizt. Während dem ersten der oben angegebenen Faktoren (s. S. 608), der ausreichenden Durcharbeitung des gerösteten Erzes, in genügender Weise durch die Rührwerke entsprochen wird, wird bei den bekannten mechanischen Öfen nicht den Punkten 2 und 3 in einer Weise entsprochen, daß der Röstprozeß voll und ganz in dem oben angegebenen Sinne, also möglichst gut, rasch und wirtschaftlich verläuft.

Tritt die Luft am Ende der untersten Muffel, also am Austrage des Erzes, kalt ein, so entnimmt die kalte Luft dem Erze die nötige Wärme, um sich selbst auf die im Ofen erforderliche Temperatur zu bringen. Also da, wo eine Abkühlung des Erzes gerade am wenigsten angebracht ist, vielmehr eine Zufuhr von Wärme erwünscht ist, wird das Erz abgekühlt. Die Mengen Luft, die man hier in den Ofen einströmen läßt, müssen aber ziemlich erheblich sein. Sie müssen mindestens so viel Sauerstoff enthalten, daß die im Erz enthaltenen Metallsulfide zu Metalloxyd und SO_2 oxydiert werden. Sodann muß in diesen Luftmengen noch so viel Sauerstoff enthalten sein, daß die Röstgase die für die Oxydation von SO_2 zu H_2SO_4 nötige Sauerstoffmenge, sowie den für einen guten Betrieb der Schwefelsäurekammern erforderlichen Sauerstoffüberschuß enthalten. Die Folge der Einführung dieser großen Mengen kalter Luft hat eine Abkühlung des Erzes oder, wenn man diese vermeiden will, einen großen Verbrauch von Brennstoff zur Beheizung der unteren Muffel zur Folge. Also ist nicht etwa das im Erz noch enthaltene Zinksulfat der schuldige Teil, der eine starke Erhitzung des Röstgutes während der letzten Zeit der Abröstung erfordert, sondern es müssen die großen, der unteren Muffel für die Röstung der Erze zugeführten Luftmengen auf angemessene Höhe erhitzt werden, und dies ist der wirkliche Grund für den großen Brennstoffverbrauch.

Die Luft soll nun in der untersten Muffel die letzten Mengen S verbrennen, wobei ein Teil des Sauerstoffs verbraucht wird, während das erzeugte SO_2 in die Gase eintritt. Dieser Vorgang spielt sich in der nächstoberen Muffel weiter ab; die Menge an Sauerstoff in den Gasen nimmt weiter ab, während die Menge an SO_2 zunimmt. So gelangen die nunmehr heiß gewordenen und im Gehalte an SO_2 angereicherten Gase in die Zone, in der die Hauptoxydation stattfindet. Hier benötigt man aber keine heißen Gase, da ja die Reaktion selbst genügend Wärme liefert, u. zw. um so mehr Wärme, je rascher die Reaktion stattfindet. Heiße Gase können hier sogar schädlich wirken, da sie die oben angegebenen Nachteile der Überhitzung erzeugen können. Sodann haben wir in der Hauptoxydationszone Gase, die schon ärmer an Sauerstoff und reicher an SO_2 geworden sind, und die Gase sind heiß. Wenn auch diese Gase, sofern in der untersten Muffel genügende Mengen von Luft zugeführt worden sind, noch genügende Mengen von Sauerstoff enthalten, um entsprechende Mengen von S zu oxydieren, so wird jedoch die Reaktionsfähigkeit des verfügbaren Sauerstoffs durch die Gegenwart von SO_2 erheblich herabgesetzt, so daß der Oxydationsvorgang nur relativ langsam verläuft und ziemliche Mengen von Sulfiden im Erze zurückbleiben, die dann erst bei dem weiteren Gange durch die unteren Muffeln oxydiert werden, so daß der gesamte Röstprozeß in die Länge gezogen wird. Dies ist auch der Grund, weshalb der Weg, den das Erz bis zu seiner vollständigen Röstung zurücklegen muß, so unendlich lang gehalten werden muß, weshalb das Erz so lange im Röstofen bleiben muß, um vollständig abgeröstet zu werden, und weshalb das Durchsatzquantum der großen mechanischen Röstöfen für Zinkblende so klein ist. Daß tatsächlich die Verhältnisse in den Röstöfen

derartig falsch sind, zeigen die von R. HOFFMANN (*Metall u. Erz* **24**, 415 [1927]) veröffentlichten Gasanalysen und Temperaturmessungen in einem SPIRLET-Ofen, z. B.

1. Muffel	7,9% O	7,1% SO_2	815° C
2. Muffel	10,2% O	4,8% SO_2	970° C
3. Muffel	16,1% O	2,7% SO_2	840° C
4. Muffel	18,5% O	0,3% SO_2	625° C
Abzugskanal	6,3% O	9,4% SO_2	$<$ 500° C

Aus dem Gesagten geht also hervor, daß es richtiger ist, am Austrage des Erzes, also in der untersten Muffel, wenig Luft, die eventuell zwecks Ersparung von Brennstoff durch Abwärme in irgend welcher Weise vorgewärmt wird, einzuführen, dagegen in der Hauptoxydationszone der Sulfide ausreichende Mengen reaktionsfähiger kalter Luft zuzuführen, um die überschüssige Wärme, die durch die lebhaftere Oxydation der Sulfide erzeugt wird, aufzunehmen. Durch Versuche in der Praxis fand man tatsächlich, daß es vorteilhaft ist, nur einen Teil der Röstluft beim Austritte des Röstgutes aus in der Ofensohle befindlichen vorgeheizten Kammern dem Ofen zuzuführen, den anderen Teil der Röstluft aber als Kaltfrischluft gegen das Röstgut, welches Rösttemperatur angenommen hat, zu leiten. Dies ist der Grundgedanke des BALZ-Verfahrens (*D. R. P.* 419 308). Man läßt die Einwirkung der Kaltfrischluft auf das Röstgut gewöhnlich an der mittleren Herdöffnung stattfinden, indem man an dieser die Luft gegen das fallende Röstgut leitet. Es wird eine schnellere und bessere Abröstung des Röstgutes und gleichzeitig eine Kühlung der durch die erzeugte Wärme gefährdeten Ofenteile erreicht. Auch wird die durch die starke Hitzeentwicklung in der Hauptoxydationszone leicht auftretende Sinterung und Agglomerierung der Zinkblende durch die kalte Luft verhindert. Die Kaltfrischluft wurde zuerst von der Seite aus in die Muffel eingeführt. Jetzt wird sie durch ein Luftzuführungsrohr von oben nach der Durchfallöffnung am Innenwechsel geführt. Es wird also beim BALZ-Verfahren der Strom der Röstluft, die dem Röstofen zugeführt werden muß, geteilt, u. zw. in einen kleineren Luftstrom, der vorgewärmt der untersten Muffel am Austrage des Erzes zugeführt wird, und in einen größeren Luftstrom, der kalt derjenigen Stelle im Ofen zugeführt wird — meist am Übertritt des Erzes von der 2. zur 3. Muffel —, an der die Hauptoxydationszone liegt.

Das BALZ-Verfahren wurde zunächst in Verbindung mit vorhandenen SPIRLET-Öfen in der Praxis angewendet. Die Vorteile des BALZ-Verfahrens zeigten sich an den Ergebnissen, die man bei diesen Öfen erhielt. Der Durchsatz der Röstöfen stieg durch den Einbau und die Anwendung des BALZ-Verfahrens, ohne daß weitere bauliche Veränderungen vorgenommen wurden, ganz erheblich, um bis zu 100%. Die Abröstung wurde erheblich besser als vorher, und die Öfen mit dieser Einrichtung konnten für jede Art von Blenden auch für die schwierigsten Sorten, wie eisenreiche Blenden, Flotationskonzentrate u. s. w., in gleicher Weise wie für gutartige Blenden verwendet werden, was bei den bisher benutzten mechanischen Öfen meist nicht der Fall war. Da die BALZ-Einrichtung der vorzüglichen Wärmeausnutzung der Reaktionen dient, so verminderte sich bei den Öfen mit dieser Einrichtung der Brennstoffaufwand, der bisher bei den mechanischen Öfen 25% und mehr betragen hatte, außerordentlich stark, und es gelang, mit wenigen Prozenten Kohle auszukommen. Durch die gleichmäßige Wärmeverteilung wurde das Zusammensintern des Materiales, die Knotenbildung, vermieden oder wenigstens auf ein Minimum beschränkt. Die Annahme, daß eine erhöhte Flugstaubbildung eintreten würde, erwies sich nicht als zutreffend. Es trat nur eine stärkere Verflüchtigung des Bleies ein, die insofern günstig war, als man hinter dem Röstofen Flugstaube erhielt, die stark im Bleigehalte konzentriert waren, so daß sie sich als Ausgangsmaterial für die Bleigewinnung eigneten, und als man einen großen Teil des Bleigehaltes der Blenden nicht durch den Zinkgewinnungsprozeß durchzuschleppen hatte. Ein wesentlicher Vorteil der mit dieser Einrichtung versehenen Öfen ist noch der, daß ein auf schlechten Betrieb eingestellter und dadurch umgeworfener BALZ-Ofen in

wenigen Stunden zu normalem Betriebe zu bringen ist und durch die weitgehende Regulierbarkeit der Zufuhr der Röstluft die Einstellung eines normalen Betriebes sehr erleichtert wird.

Die BALZ-Erzröstung, Gleiwitz, hat dann einen neuen BALZ-Ofen (*D. R. P.* 526 704) konstruiert und in Betrieb genommen (Abb. 207), der konstruktiv gegenüber den bisher verwendeten mechanischen Öfen einen wesentlichen Fortschritt bedeutet, zumal in ihm die BALZ-Einrichtung in einer für die Praxis vorteilhaften Weise weiterentwickelt worden ist.

Dieser neue Ofen (*I*) besteht aus 4 feststehenden kreisförmigen Herden (*1*), welche übereinander angeordnet sind und je Herd eine nutzbare Röstfläche von 14,83 m^2 besitzen, was einer Gesamtröstfläche des Ofens von 59,40 m^2 entspricht. Die einzelnen Röstkammern sind durch Durchfallöffnungen (2) miteinander verbunden, welche abwechselnd in der Mitte und am äußeren Umfange der einzelnen Herdsohlen liegen. Oberhalb der obersten Herdsohle befindet sich eine Staubkammer, unterhalb der untersten Herdsohle eine Feuermuffel. Diese besteht aus 2 symmetrisch eingebauten Hälften, in denen die Feuergase, in 2 Ströme getrennt, von der Eintrittsöffnung aus zunächst einen inneren ringförmigen und dann einen äußeren ringförmigen Kanal durchströmen. Die Erzeugung der Heizgase erfolgt durch eine unterhalb der Feuermuffel eingebaute Feuerung. Auf dem Gewölbe des Ofens befindet sich die Aufgabevorrichtung (*3*), welche selbsttätig wirkt und für gleichmäßigen Zufluß des Röstgutes sorgt, und das Abzugrohr (*4*) für die Röstgase.

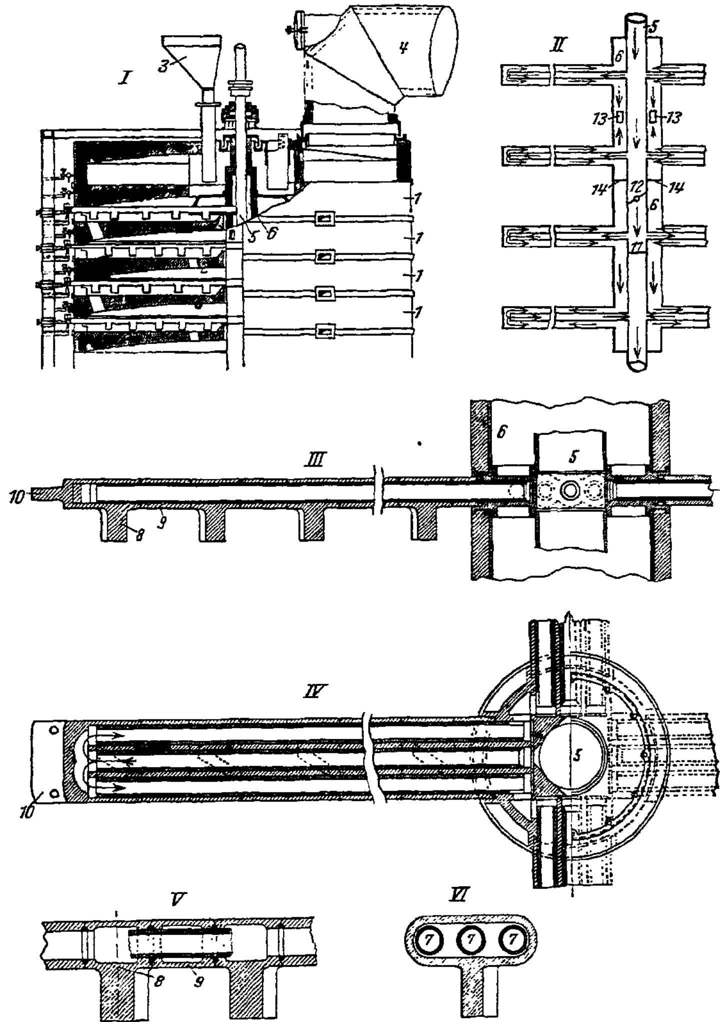


Abb. 207. Zinkblenderöstofen nach BALZ, *D. R. P.* 526 704. *I* Oberer Teil des Röstofens, zum Teil Vertikalschnitt; *II* Luftführung in Antriebswelle und Rührarmen; *III* Vertikaler Querschnitt durch einen Rührarm; *IV* Horizontalschnitt durch einen Rührarm; *V*, *VI* Vergrößerte Querschnitte durch einen Rührarm.

Die Antriebswelle (*II*) besteht aus einem inneren Luftzuführungsrohre (5) und einem konzentrisch hierzu angeordneten äußeren Rohr (*6*). Die in das innere Luftzuführungsrohr eingeblasene Frischluft tritt in die einzelnen Rührarme ein und geht dann in das äußere Mantelrohr, das diese Luft dann weiterführt. Die Welle selbst besteht aus Paßstücken, die miteinander durch Rohrstutzen verbunden sind. Um die Welle gegen die Angriffe der heißen Röstgase zu schützen, ist das Mantelrohr am äußeren Umfange mit einer Schutzschicht von feuerfestem Materiale versehen.

Die Rührarme (*VI*) selbst bestehen aus 3 Luftführungsrohren (*7*), welche jeweils nebeneinanderliegend angeordnet sind. Auf diese Rohre werden abwechselnd Krählerstücke (*8*) und Paßstücke (*9*) aufgesteckt (*V*), so daß auf diese Weise Rührarme der verschiedensten Längen gebildet werden können. Die Stoßflächen der nebeneinanderliegenden Krähler und Paßstücke werden durch Ringe abgedichtet, so daß ein Angriff der eigentlichen Rührarme durch Gase oder Schwefelverbindungen nicht stattfinden kann. Es sind lediglich die leicht auswechselbaren Krähler und Paßstücke den chemischen Einflüssen ausgesetzt. Durch die Wahl geeigneter Stähle ist eine etwa $1^1/_2$jährige Lebens-

dauer dieser leicht auswechselbaren Rührwerksteile verbürgt, während bei den Rührarmen selbst mit einer vieljährigen Haltbarkeit gerechnet werden kann. Das am Ende der Rührarme befindliche Endstück ist mit einem Flansch (*10*) versehen (*III, IV*), mit dessen Hilfe es einerseits mit dem Tragring, welcher um den ganzen Ofen herumläuft, und andererseits mit dem Zahnkranze verbunden ist. Für den Umlauf des Laufringes sorgen die seitlich angebrachten Rollen und untergelagerte Kugeln. Diese Anordnung der Krähler gestattet eine sehr niedrige Bauart der Röstkammern, wodurch einerseits die Röstluft in jedem Teile des Ofens in innige Berührung mit dem Röstgut gebracht und das letztere hierbei gut durchlüftet und andererseits eine hohe Luftschicht über dem Erze in den Muffeln und dadurch ein Verlust an Wärme vermieden wird. Die gesamte Antriebsvorrichtung für die Rührwerke ist also außerhalb des Ofens angeordnet. Die Abdichtung des Ofeninnern nach außen erfolgt durch Sandrinnen, in welche versenkbare Ringe eintauchen. Die Rührarme sind weiter an ihren beiden Enden so gelagert, daß sie nicht nach oben ausweichen können, wodurch eine sehr günstige Beanspruchung derselben erreicht und gleichzeitig auch ein gutes Durchrühren des Erzes bewirkt wird. Der Antrieb der Rührwerke erfolgt durch Antriebsräder, welche an einer oder mehreren außerhalb des Ofens gelagerten vertikalen Welle angebracht sind. Der Ofen ist nach dem oben besprochenen BALZ-Verfahren in der zweiten Röstsohle mit der Zuführung von Kühlluft versehen, die einerseits den genügenden Sauerstoff für die rasche Verbrennung des Schwefels liefern und damit eine gute Abröstung in dieser Sohle erzeugen und andererseits durch eine entsprechende Kühlung eine Überhitzung des Materiales auf dieser Sohle verhindern soll. Die Zuführung der von einem Ventilator gelieferten Luft (II) erfolgt durch das Mittelrohr (*5*). Durch eine Zwischenwand (*11*) unterhalb einer Drosselklappe (*12*) ist das Mittelrohr geschlossen, so daß die Kühlluft gezwungen wird, durch die Rührwerke der 3 oberen Röstsohlen hindurchzuwandern, um dann aus denen der beiden oberen Sohlen durch den Mantelraum und Öffnungen (*13*) in dem Mantel über der zweiten Röstsohle als Kühlluft in diese einzuströmen.

Erz	1	2	3	4	5
Gehalte					
Gesamtschwefel	31,5	31,7	30,7	28,3	31,5
Zn	49,6	53,0	47,9	53,0	47,9
Fe	8,9	7,0	9,1	3,1	10,0
Pb	1,8	1,9	2,1	2,1	1,6
$CaO + MgO$	1,7	1,3	2,3	2,1	1,7
SiO_2	0,6	0,6	1,0	7,0	0,4
Siebanalyse					
$>$ 1,5 *mm*	0,8	0,9	1,0	0,1	0,05
1,5 – 1,0 *mm*	19,7	12,3	12,6	20,1	26,8
1,0 – 0,5 *mm*	18,5	14,8	21,4	23,8	32,6
$<$ 0,5 *mm*	61,0	72,0	65,1	55,9	40,6

Da nun der Mantelrohrraum in Höhe der zweiten Sohle nach unten zu durch eine Zwischenwand (*14*) abgeschlossen ist, so muß die durch das dritte Rührwerk strömende Kühlluft in umgekehrter Richtung das Rührwerk der letzten Herdsohle — wo eine starke Kühlung nicht erwünscht und auch nicht erforderlich ist — durchströmen, um schließlich durch das Mittelrohr (*5*) in den Abtragschacht geführt zu werden. Die übrige Röstluft, die in die untere Herdsohle angewärmt einzuführen ist, wird durch den Abtragschacht der untersten Herdsohle zugeführt, wobei sie durch das Silo für das abgeröstete Erz geführt oder durch dieses hindurchgeblasen wird, sich an diesem anwärmt und gleichzeitig auf dieses noch weiter entschwefelnd wirkt.

Ergebnisse Erz	1	2	3	4	5
Rohblende					
Gesamtschwefel	31,5	31,7	30,7	28,3	31,5
Sulfidschwefel	.	.	.	.	.
Röstblende					
Gesamtschwefel	2,2	2,0	2,6	3,1	2,2
Sulfidschwefel	0,6	0,4	0,5	0,4	0,5
Durchsatz					
Rohblende *t* trocken	19,1	20,0	19,1	21,1	17,3
Röstblende	15,5	16,2	15,5	17,1	14,6
kg Erz/m^2 Röstfläche	272,9	287,1	273,5	302	247
kg S/m^2 Röstfläche	87,4	92,6	84,0	83,3	78,0
Temperaturen in den einzelnen Etagen					
I. Etage	842°	833°	808°	855°	832°
II. „	845°	846°	834°	851°	818°
III. „	837°	846°	839°	849°	852°
IV. „	805°	907°	814°	813°	805°
Röstgase					
Temperatur	654°	636°	578°	678°	585°
SO_2-Gehalt *Vol.-%*	5,2	5,1	5,1	5,5	5,2

Der erste Ofen dieser Art, der auf der GUIDOTTOHÜTTE zu Chropaczow in O.-S. in Betrieb steht, besaß folgende Maße: Gesamthöhe des Ofens mit Staubkappe 5,82, ohne Staubkappe 5,20 *m*, die Höhe von der Hüttensohle bis zur Arbeitsbühne 2,50 *m*, der äußere Durchmesser des Ofens ohne Tragsäulen 5,40 *m*, die Entfernung zwischen den Tragsäulen 5,90 *m*, die äußere Begrenzung der Tragsäulenkonstruktion 6,38 *m*. Er besitzt 4 Röstsohlen mit je 14,85 m^2 Röstfläche, also in Summe eine Röstfläche von 59,40 m^2.

Dieser Ofen erbrachte im laufenden Betriebe folgende Ergebnisse:

Es sind die in den obigen Tabellen angeführten Erze 1. ein Gemisch von 75% Mahlblende und 25% Flotationsblende; 2. ein Gemisch von 50% Mahlblende und 50% Flotationsblende; 3. ein Gemisch von 75% Mahlblende und 25% Flotationsblende; 4. eine durch ein Sieb von 1,5 *mm* gesiebte Mahlblende; 5. eine ungemahlene Sandblende.

Der Ofen entspricht in seiner Konstruktion am besten den Anforderungen, die man nach dem oben Gesagten an einen Zinkblenderöstofen stellen muß. Er besitzt die erforderlichen niedrig gebauten Röstmuffeln, in denen das Erz bei entsprechender Kühlung bzw. Erhitzung an den in Betracht kommenden Stellen durch das Rührwerk intensiv durchgearbeitet wird und die Röstgase infolge der geringen Höhe der Muffel eine hohe Geschwindigkeit erhalten, wodurch eine gute und gleichmäßige Durchlüftung des Erzes und die erforderliche ständige Abfuhr der entstehenden schwefligen Säure erreicht wird. Durch die nach dem BALZ-Verfahren durchgeführte getrennte Zufuhr von wenig erwärmter Röstluft — primäre Röstluft — in der untersten Muffel und entsprechend großen Mengen kalter Röstluft — sekundäre Röstluft, BALZ-Luft — in den oberen Muffeln wird die Temperatur in der Hauptreaktionszone auf gleichmäßig niedriger Höhe gehalten und ein kühler Gang des Ofens — im Mittel 840° — erzielt, durch den Anbackungen, Sinterung und Ferritbildung des Erzes weitgehendst vermieden werden, so daß das anfallende Röstgut bezüglich Entschweflung und Porosität sowie bezüglich aller sonstigen gewünschten Eigenschaften ein sowohl für die Destillation als auch für die Laugerei gleich hervorragendes Produkt darstellt.

Über Einzelheiten der Konstruktion des Ofens, die dem Ofen eine große Lebensdauer geben und die Röstkosten außerordentlich niedrig gestalten, sowie über die auf Grund der Erfahrungen mit den kleineren Öfen getroffenen Verbesserungen der im Bau begriffenen größeren Öfen muß auf die einschlägigen Veröffentlichungen (*Metall u. Erz* **29**, 1932) verwiesen werden.

b) Die Verblaseröstung.

Die außerordentlichen Schwierigkeiten, die eine für die Zinkdestillation geeignete Abröstung, namentlich unreinerer Blenden, bereitete, und der auf Grund der alten Ansichten über die Abröstung der Blenden und der dadurch veranlaßten falschen Konstruktion der Blenderöstöfen benötigte hohe Brennstoffaufwand für die Röstung gaben den Anlaß, daß man sich auch der Verblaseröstung, wie sie für Blei- und Kupfererze (Blei, Bd. **II**, 423 ff.; Kupfer, Bd. **VII**, 128) bereits lange in Gebrauch waren, zuwandte. DÖRSCHEL (*Metall u. Erz* **19**, 29 [1922]) hatte bei seinen Versuchen gefunden, daß das Verblasen von Zinkblende im Konverter bis zur genügenden Entschwefelung möglich war, daß aber die dabei entwickelte Wärme so groß (1 *kg* ZnS liefert mehr als $2^1/_2$mal soviel Wärme als 1 *kg* PbS) ist, daß ein direktes Verblasen ohne Zuschläge oder ohne Vorröstung nicht möglich ist. GILBERT RIGG, Melbourne, ist es zuerst gelungen (*Engin-Mining Journ.* **107**, 87 [1910]; **120**, 211 [1925]), die Verblaseröstung für die Zinkblenderöstung zu verwenden. Diese Röstart erscheint deshalb besonders für eine erfolgreiche Totröstung der Zinkblende geeignet, weil die Luft gleichmäßig und zwangsläufig durch das Erz hindurchgeführt und dadurch in innige Berührung mit den einzelnen Erzteilchen gebracht wird und weil die entstehende schweflige Säure sofort abgeführt wird, was, wie oben gezeigt, für eine möglichst weitgehende Abröstung der Zinkblende nötig ist. Interessant ist es dabei, daß, wohl infolge des raschen und vollständigen Abführens der Röstgase, auch eine Sulfatisierung der Beschickungsbestandteile CaO, MgO, PbO, die bei der gewöhnlichen oxydierenden Röstung in die Sulfate übergehen, nicht eintritt und daß sogar die bei der Vorröstung gebildeten Sulfate — wohl infolge der hohen Temperatur bei dem Röstvorgange oder durch chemische Vorgänge, die noch nicht klargestellt sind — wieder zersetzt werden, so daß es tatsächlich möglich ist, einen Gehalt an Gesamtschwefel unter 1% und damit auch unter dem Sollschwefel zu erreichen. Trotz der beim Verblasen entstehenden hohen Temperatur soll eine Verminderung der Reduzierbarkeit des Röstgutes gegenüber der des im Röstofen, also bei wesentlich niedrigerer Temperatur, erzeugten Röstgutes nicht eintreten, ja die Ferritbildung soll sogar wesentlich geringer sein, so daß

die Laugbarkeit des durch Verblasen erhaltenen Röstgutes besser sein soll. Das erzeugte Verblasegut ist zwar stückförmig, aber dabei porös, so daß es leicht reduziert werden kann und gleichzeitig die Ladung der Muffel mit einem größeren Gewichte als bei der Verwendung von im Röstofen geröstetem Material gestattet. Die Schwierigkeiten, wie sie bei der Verarbeitung von Flotationskonzentraten auftreten, fallen bei diesem Verfahren weg. Der Brennstoffverbrauch ist gering, da die Vorröstung keinen Brennstoff und die Fertigröstung nur wenig Brennstoff erfordert. Schließlich ist als Hauptvorteil die außerordentlich große Leistungsfähigkeit der Verblaseapparate bei nur geringer Arbeiterzahl zu erwähnen. Die Nachteile des Verfahrens sind die Zweiteilung des Prozesses in eine Vorröstung und das Verblasen, die natürlich 2 besondere, u. zw. ziemlich teure Apparate und einen Zwischentransport erfordert, und der große Kraftverbrauch, der außer durch die Vorröstung und das Verblasen noch durch die Zerkleinerung der Sinterkuchen für den Destillationsprozeß bewirkt wird. Schließlich besteht bei dieser Art der Abröstung der Zinkblende die Gefahr, daß durch die Berührung des durch die Vorröstung erhaltenen Zinkoxydes der Beschickung mit den heißen Flammgasen der Zündflamme und mit dem bei dem Verfahren der VIEILLE MONTAGNE dem Vorröstgut beigemischten Brennstoff eine Reduktion des Zinkoxydes und damit ein Zinkverlust eintritt, wenn auch vielfach behauptet wird, daß diese Verdampfungsverluste gering oder gar nicht bemerkbar seien.

Es sind in der Praxis zwei Sinterungsverfahren in Anwendung: das eine Verfahren, das der VIEILLE MONTAGNE (*D. R. P.* 401 599), röstet im Vorröstofen weitgehend auf etwa 4% *S* vor und röstet dann das Vorröstgut in einem zweiten Gang auf einem Verblaseapparat unter Zusatz von 3–4% Kohle und Anfeuchten tot. Das andere Verfahren ist das von RIGG (*Engin-Mining Journ.* **107**, 87 [1919]; **120**, 211 [1925]; *D. R. P.* 437 104), das im Vorröstofen nur auf etwa 10% *S* vorröstet und das Röstgut dann in einem Verblaseapparat ohne Zuschlag von Koks oder Kohle fertigröstet.

Die Vorröstung. Für diese Vorröstung kommen die Röstschachtöfen nach dem Prinzip MCDOUGALL, HERRESHOF, WEDGE, als Öfen ohne besondere Heizung in Frage, bei denen die Verarbeitung der erzeugten Röstgase auf Schwefelsäure möglich ist. Der SPIRLET-Ofen ist ebenfalls für diesen Zweck in Anwendung. Auch der BALZ-Ofen, der im Verhältnis zu seinen kleinen Dimensionen für die Vorröstung außerordentlich hohe Leistungen zu verzeichnen hat, eignet sich für diesen Zweck sehr gut. Schließlich benutzt man auch den SCHLIPPENBACH-Apparat (s. Blei, Bd. II, 428) und Röstpfannen nach GRÖNDAL für die Zinkblendevorröstung, namentlich für feinkörnige Flotationsblende, mit gutem Erfolge. Das Produkt der Röstung auf diesem Apparat ist zwar stückförmig und muß zerkleinert werden, aber es hat sich für die nachfolgende Abröstung auf dem DWIGHT-LLOYD-Apparat geeigneter erwiesen als das feine Produkt, das die Vorröstöfen namentlich bei der Röstung von Flotationsblende liefern.

Als Beispiel eines Vorröstofens für die zu verblasende Zinkblende nach dem Typus HERRESHOF sei der HUMBOLDT-Ofen angeführt, der dem WEDGE-Ofen ähnelt. Er besitzt außer dem Trockenherd 7 Röstherde; bei einem lichten Durchmesser von 7000 *mm* und einem Manteldurchmesser des Ofens von rund 7900 *mm* beträgt die nutzbare Röstoberfläche der Röstherde 220 m^2. Die beiden vorletzten Sohlen besitzen Heizmuffeln, die nach Bedarf Verwendung finden, während die unterste Röstsohle unmittelbar mit Generatorgas beheizt wird. Der Ofen besitzt eine von innen befahrbare Hohlwelle aus Gußeisen, die mit Schamottemauerwerk ummauert ist, und in dieser getrennt verlegte Kaltluft- und Heißluftleitungen zu den Armtaschen der Rührarme. Beim Ausbau der Arme ist keinerlei Ab- und Wiederanbau von Anschlüssen nötig, sondern man hat nur die Armverriegelung zu lösen. Rührarme und Zähne sind in Sondergußeisen ausgeführt. Die Zähne haben durch Abschreckung ein widerstandsfähiges Gefüge für den im Röstgut arbeitenden Teil erhalten. Der Röstguteintrag erfolgt vom Trockenherd zentral an der Hohlwelle in den Röstofen; der Röstgutaustrag geschieht am Umfang der untersten Röstsohle über einen Rost, ein Schleusenrad und eine daran sich anschließende Kühlrinne. Der Ofen beansprucht 8×8 *m* Grundfläche und besitzt eine Höhe von 12,5–13 *m*. Vorgesehen sind je eine Bedienungsbühne in etwa 3,5 und 6,5 *m* Höhe und eine Laufbühne in Höhe des Oberbaues bzw. des Hohlwellengerüstes. Der Luftbedarf für die Kühlung der Krählarme beträgt 120 m^3/Min. bei 125 *mm WS*; der Kraftbedarf des Ofens 6–7 *PS*, der des Ventilators 8–10 *PS*.

Die Leistung des Ofens als Vorröstofen beträgt bei einer Abröstung von 20–30% *S* auf 8–10% *S* 65–75 *t*, also 385–435 *kg*/m^2/24h. Ferner setzt der Ofen rund 65 000 *kg* Flotationsrohblende mit 30–31% Gesamtschwefel und 1–1,5% Feuchtigkeit ohne Zufuhr an Fremdwärme durch bei einer Abröstung auf 5% Gesamtschwefel bei etwa 0,8—1% Sulfidschwefel. Bei leichter Gasbeheizung mit einem Verbrauche von 2–3% Koks, bezogen auf die Rohblende, wurde die Röstung auf rund 3,5% Gesamtschwefel getrieben. Die Angaben über die Ergebnisse, die mit dem Ofen bei der Totröstung von Zinkblende erzielt worden sind, s. o. S. 619. Bei der Verarbeitung von vorgetrockneten Flotationsblenden fallen rund 6,5–7% Staub, bezogen auf die Aufgabemenge, wovon 1/3 mit 15–17% Gesamtschwefel bei 3–5% Sulfidschwefel in der Leitung und der Rest mit 12–15% Gesamtschwefel und mit nur 1–2% Sulfidschwefel in der Elektrofilteranlage gewonnen wurden, und 1–2% Röstknollen, die 8% Gesamtschwefel enthielten. Bei der Verarbeitung von ungetrockneter Flotationsblende mit 6% H_2O setzte man 60 000–65 000 *kg* Trockensubstanz ohne Fremdwärme durch, wobei man ein Röstgut mit 3–3,5% Gesamtschwefel erhielt. Die Temperatur im Erze beträgt rund 900–950°, die im untersten Herde zeitweilig auf 880° zurückgeht. Die Röstgase verlassen den Ofen mit 600—650° und enthalten 5,5–6,5% SO_2.

Die Fertigröstung. Diese wird in DWIGHT-LLOYD-Apparaten (s. Blei, Bd. II, 427), u. zw. in bandförmigen und in tischförmigen Apparaten sowie in SCHLIPPENBACH-Apparaten (s. Blei, Bd. II, 428) ausgeführt. Die Apparatur ist im allgemeinen die gleiche, wie sie bei der Bleierzröstung verwendet wird. Bei der Zündung des Erzes ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die vorgerösteten Zinkerze weniger leicht entzündlich sind als die Bleierze und Kupfererze. Man bewirkt die Zündung durch Gas- oder Ölbrenner. Der tischförmige Apparat ist nach der Bauart SCHLIPPENBACH mit mehreren Ventilatoren ausgestattet, um die Zündgase, die reichen Gase mit einem oder zwei Ventilatoren, und die armen Gase, die ins Freie gehen, für sich abzusaugen. Das erhaltene Röstgut wird in gut und weniger gut entschwefeltes Röstgut getrennt, von denen das letztere als sog. Rückfälle zurückgegeben wird. Gut agglomeriertes Gut ist auch gut entschwefelt.

Auf der Hütte der NATIONAL ZINC Co., Bartlesville (*Engin-Mining Journ.* 120, 211 [1925]), steht ein gradliniger Apparat von 6,70 *m* Länge, 1,07 *m* Rostbreite, der in 24h rund 120 *t* eines Gemisches von Roherz, schlechtem Röstgut eines ZELLWEGER-Ofens und Rückfällen der eigenen Arbeit mit im Durchschnitt 7% *S* und 7% H_2O abröstet. Auf den Rost kommt zunächst eine 2 *cm* starke Schicht von Röstgut von 6–20 *mm* Korngröße als Schutzschicht gegen das Wegfliegen feiner Beschickungsbestandteile und darauf eine Beschickungsschicht von 12–13 *cm*. Die Zündvorrichtung besteht aus 30 Einzelbrennern nach der Art der Bunsenbrenner, die in einem Winkel von 45° gegen die Oberfläche der Beschickung geneigt sind und auf eine Strecke von 30–60 *cm* unter Durchsaugen von Luft mit 25–35 *cm* Unterdruck das Erz zur Entzündung bringen. Der Gasverbrauch beträgt 850–1130 m^3/24h und der Unterdruck der durchgesaugten Röstluft 35—70 *cm WS*. Auf dem Apparat wird das fertige Röstgut mit Wasser gekühlt und durch Stachelwalzen zerkleinert. Durch Absieben und Zerkleinerung erhält man 3 Produkte, 1. feines Material, Rückfälle, die zur Beschickung zurückgehen, 2. Unterkorn des 3½ Maschen/Zoll-Trommelsiebes, das zur Destillation geht, und 3. Überkorn desselben Siebes, das als Röstbett auf den Apparat zurückgeht; die Mengenverhältnisse sind 77,5 *t* zur Muffelbeschickung, 24 *t* feiner Rückfall, 8 *t* grober Rückfall. Außerdem findet man in den Windkästen u. s. w. rund 3 bis 4 *t* feines Material. Kraftverbrauch: 50 *PS* für den Exhaustor, 15 *PS* für Antriebs- und Beschickungsvorrichtung, 30 *PS* für die Zerkleinerung. Die Röstgase werden nicht getrennt und enthalten daher 1–1,5 *Vol.-%* SO_2.

Auf der ZINKHÜTTE BERZELIUS, Duisburg-Wanheim, wird ein Gemisch von gerösteter Zinkblende aus Handröstöfen mit 2,5% *S* und von Röstgut einer Sinterpfannenanlage mit 11–12% *S*, das dann 8-10% *S* enthält, auf einem 8-*m*-Apparat von 1 *m* Röstbreite in einer Menge von 75–80 *t* Röstblende in 24h auf 0,30, –0,44% Gesamt-*S* abgeröstet. Der Kraftverbrauch beträgt für Apparat, Exhaustoren und Beschickungsvorrichtung 48 *PS*. Auf der Zinkhütte zu Essen-Bergeborbeck der VIEILLE MONTAGNE steht das Verfahren der VIEILLE MONTAGNE in Anwendung.

II. Der Reduktionsprozeß.

Die jetzt noch allgemein übliche Art der Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege beruht darauf, daß man es als Metall durch Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltige Körper aus dem Zinkoxyd oder den Silicaten des Zinks abscheidet. Soweit die Erze das Zink als Oxyd oder Silicat enthalten, können sie dem Reduktionsprozesse zur Gewinnung des Zinks als Metall direkt unterworfen werden. Liegt aber das Zink in den Erzen als Carbonat oder als Sulfid vor, so muß man diese Verbindungen durch Calcinieren oder Rösten in der in dem vorhergehenden Abschnitte angegebenen Weise in das Oxyd überführen, um aus diesem dann metallisches Zink durch Reduktion zu erzeugen. Der chemische Vorgang der Gewinnung des Zinks aus dem Zinkoxyd besteht darin, daß beim Erhitzen des Zinkoxydes mit Kohle bzw. Kohlenoxyd

das Zink unter Bildung von CO bzw. CO_2 aus dem Zinkoxyd zur Abscheidung gebracht wird. Gebildetes CO_2 wird durch vorhandenen glühenden Kohlenstoff wieder zu CO reduziert, wodurch vermieden wird, daß das CO_2, das seinerseits bei Rotglut das Zink zu Zinkoxyd oxydiert, auf das entstandene Zink wieder oxydierend einwirken kann.

Da nun die Reduktion des Zinkoxydes wirtschaftlich erst bei hoher Temperatur, die über dem Siedepunkt des Zinks liegt, stattfindet, so erhält man das Zink nicht im flüssigen Zustande, sondern als Dampf, der in geeigneten Einrichtungen zur Kondensation zu flüssigem Zink gebracht werden muß. Da weiter das Zink durch Luft, Wasserdampf und CO_2 wieder leicht in Zinkoxyd übergeführt wird, muß die Berührung der erzeugten Zinkdämpfe mit diesen Gasen vermieden werden, da ja sonst Zinkoxyd und nicht metallisches Zink erhalten wird. Da die Zinkdämpfe bei ihrer Abkühlung unter den *Schmelzp.* des Zinks zu staubförmigem Zink erstarren und da die Zinkdämpfe bei einer gewissen Verdünnung durch fremde Gase sich nicht mehr zu flüssigem Zink verdichten, sondern ebenfalls bei der Abkühlung zu staubförmigem Zink erstarren, so muß die Kondensation der Zinkdämpfe bei entsprechender Temperatur stattfinden und eine Verdünnung der Dämpfe durch fremde Gase vermieden werden. Die Notwendigkeit, bei der Zinkgewinnung eine den Siedepunkt des Zinks übersteigende Temperatur anzuwenden, die leichte Oxydierbarkeit der Zinkdämpfe durch Luft, CO_2 und Wasserdampf und besonders die Schwierigkeit der Verflüssigung der durch andere Gase verdünnten Zinkdämpfe machen die Zinkgewinnung zu einem der schwierigsten und unvollkommensten metallurgischen Prozesse. Die leichte Oxydierbarkeit der Zinkdämpfe erfordert die Ausführung der Reduktion bei Abschluß der Luft; die für die Zinkreduktion erforderliche hohe Temperatur bedingt die Verwendung eines guten feuerfesten Materiales zur Herstellung der Apparate, in denen die Reduktion zur Ausführung gelangt. Die jetzt verwendeten Apparate sind geschlossene Gefäße — Röhren, Muffeln — aus feuerfestem Ton mit einem verhältnismäßig geringen Fassungsraum und von beschränkter Haltbarkeit, so daß ihr Betrieb mit einem hohen Brennstoff- und Arbeitsaufwand verbunden ist. Da es nicht gelingt, die Zinkdämpfe vollständig zu kondensieren, da auch die Wände der Reduktionsgefäße in einem bestimmten Grade durchlässig für Gase sind und außerdem leicht Risse erhalten, da das Material der Retorten stets eine gewisse Menge von Zink in der Form von Aluminaten zurückhält und da stets gewisse Mengen von Zink in den Rückständen verbleiben, so ist die Zinkgewinnung mit bedeutenden Verlusten an Zink verbunden. Aus diesen Gründen lassen sich Erze, deren Zinkgehalt unter eine gewisse Grenze herabgeht, nicht mehr mit Vorteil auf trockenem Wege zugute machen.

Es ist daher erklärlich, daß man schon seit langer Zeit bestrebt gewesen ist, diesen mangelhaften Prozeß der Zinkgewinnung durch andere zu ersetzen. Die zahllosen Versuche, z. B. die Reduktion des Zinkoxyds in Flammöfen und Schachtöfen auszuführen, haben, so weit sie sich auf die Gewinnung des Zinks im metallischen Zustande beziehen, nur negative Ergebnisse geliefert. Bei Anwendung von Flammöfen erhielt man nur Zinkoxyd. Bei Anwendung von Schachtöfen erhielt man wohl Zinkdämpfe; sie waren aber durch Kohlenoxyd und Stickstoff in solchem Maße verdünnt, daß es nicht möglich war, sie zu flüssigem Zink zu kondensieren. Man konnte nur staubförmiges Zink aus ihnen ausscheiden. Versuche anderer Art, wie die Gewinnung des Zinks durch die Niederschlagsarbeit, Zerlegung des Zinksulfids durch Eisen oder Kalk, haben ebenfalls zu keinem günstigen Ergebnisse geführt.

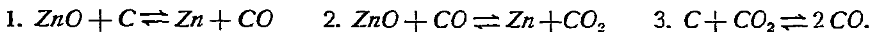
Somit haben sich bis jetzt die Verbesserungen in der Zinkgewinnung auf trockenem Wege, soweit sie sich nicht auf die Röstung der Zinkblende und die Unschädlichmachung bzw. Verwertung der Röstgase beziehen, lediglich auf den

Destillationsprozeß in geschlossenen Gefäßen beschränken müssen. Als solche Verbesserungen sind zu erwähnen die Einführung der Gasfeuerung, die Verbesserung des feuerfesten Materials der Destillationsgefäße, die Herstellung dichter Destillationsgefäße unter Anwendung von Druck, die Vergrößerung der Destillieröfen und die Verbesserung ihrer Konstruktion, die Verbesserung der Kondensation der Zinkdämpfe und die Entfernung der Rauchgase aus den Arbeitsräumen der Zinkhütten.

Der Reduktionsprozeß des Zinkoxyds bzw. die Gewinnung des metallischen Zinks erfolgt also auch jetzt noch in der Weise, daß man das das Zinkoxyd enthaltende Erz gemischt mit Kohlenstoff in Gefäßen aus feuerfestem Material auf eine entsprechend hohe Temperatur erhitzt, wodurch das Zinkoxyd zu metallischem Zink in Dampfform reduziert wird und die entstandenen Zinkdämpfe in entsprechenden Kondensationsanlagen zu flüssigem Zink kondensiert, das abgestochen wird.

Die Theorie des Reduktionsprozesses. In dem Produkte der Totröstung der Zinkblende und der Calcinierung des Galmeies ist der Hauptbestandteil das Zinkoxyd. Daneben sind bzw. können in ihm noch Zinksulfid, Zinksulfat, Zinksilicat und Zinkferrit enthalten sein, die durch eine ungenügende oder fehlerhafte Röstung bestehen geblieben oder gebildet worden sind. Die Ansichten darüber, ob das Zinkoxyd bei dem Destillationsprozesse durch festen Kohlenstoff oder durch das gasförmige Kohlenoxyd reduziert wird, haben lange Zeit gewechselt.

Man kann annehmen, daß die Reduktion nach Gleichung 1 oder Gleichung 2, wozu dann noch die Reaktion 3 hinzukommt, erfolgt:



1. $ZnO + C \rightleftharpoons Zn + CO$ 2. $ZnO + CO \rightleftharpoons Zn + CO_2$ 3. $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$.

Man neigte früher der Ansicht zu, daß der Kohlenstoff das Hauptreduktionsmittel sei, da einerseits eine gute Mischung des Erzes mit dem Kohlenstoff und andererseits ein Überschuß an Kohlenstoff vorteilhaft waren. In welchem Maße das Kohlenoxyd neben der Kohle an der Reduktion teilnimmt, war nicht bekannt.

Über die Temperatur der beginnenden Reduktion von ZnO mit Kohle liegt eine größere Reihe älterer Angaben vor, worin Temperaturen von 800–1168° angeführt sind. Dagegen haben BODENSTEIN (*Metall u. Erz* **14**, 177 [1917]) und SCHUBART (Dissertation, Marburg 1914]) beobachtet, daß die Reduktion schon bei 780° stattfindet. Sie fanden für das System $ZnO + C \rightleftharpoons Zn_{\text{Dampf}} + CO$ die Gleichgewichtsdrucke:

bei °C	596	627	665	695	729	756	795
mm Hg	4,6	10,3	24,9	55,4	160	387	1253

also den Gleichgewichtsdruck einer Atmosphäre bei etwa 780°. Erfolgt die Zinkbildung aus ZnO durch direkte Reduktion des festen Oxyds mit festem Kohlenstoff nach der Gleichung $ZnO + C = Zn + CO$, so müßte eine möglichst innige Durchmischung des Oxyds und der Kohle die Reduktion fördern (JÄNECKE, *Metall u. Erz* **16**, 247 [1919]); diese Bedingung wird aber in der Praxis nur sehr unvollkommen erfüllt. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **15**, 163 [1918]) nimmt an, daß der nach der sekundären Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ gebildete fein verteilte C mit dem Oxyd reagiere. WINDELBAND (Dissertation, Hannover 1922) findet, daß der Berührungsgrad der Komponenten, lose gemischt oder fein verrieben und unter 400 *Atm.* Druck zusammengepreßt, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

ST. CLAIRE-DEVILLE (*Ann. Chim.* **43**, 7 [1855]) hat zuerst die Meinung ausgesprochen, das ZnO reagiere in der Muffel in Dampfform, ebenso BRANDHORST (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 505 [1904]). Die älteren Angaben über die Flüchtigkeit von Zinkoxyd bei höheren Temperaturen sind durch die Untersuchungsreihen von DOELZ und GRAUMANN (*Berg-Hütten Ztg.* **62**, 279 [1903]; *Metallurgie* **3**, 212, 233 [1906]) überholt worden, nach denen Substanzverluste beim Erhitzen unter 1000° nur auf eine Zersetzung von etwa vorhandenem $ZnCO_3$ zurückzuführen sind. Bei zweistündigem Erhitzen verflüchtigten sich vom ZnO bei 1200° etwa 0,11%, 1300° etwa 1%, 1400° etwa 13%. A. D'HOOGE (Bull. Acad. Belge **9**, 328 [1923]) findet die entsprechende Zahl für 1040° zu 0,03%. Gegen die Theorie der Verflüchtigung des ZnO spricht auch der Umstand, daß Willemit bei einer Korngröße von 3 *mm* mit Kohlenstoff praktisch vollkommen entzinkt werden kann.

LEMARCHAND (*Rev. Metallurgie* **17**, 803 [1920]) ist der Ansicht, daß die Reduktion des ZnO gleichzeitig durch C und CO stattfinde. Die Untersuchungen von M. BODENSTEIN und P. WINDELBAND zeigen, daß seine Versuche nicht richtig sein können und nicht richtig gedeutet sind. A. JOHNSON (*Electrochem. met. Ind.* **2**, 187 [1904]) ist der Meinung, daß neben der Flüchtigkeit oder einer Tendenz zur Dissoziation des ZnO auch kleine Mengen verdampften Kohlenstoffs eine Rolle spielen. Schließlich ist man auch auf den Gedanken gekommen, daß der Wassergehalt der Beschickung eine Rolle spiele in dem Sinne, daß bei höherer Temperatur durch die Reaktion $H_2O + C = CO + H_2$ ein Gemisch von CO und H gebildet wird, das dann auf das ZnO einwirkt. Diese Annahme hat WINDELBAND (l. c.) durch eingehende Vergleichsversuche mit scharf getrocknetem und mit angefeuchtetem Material widerlegt.

Die Reduktion von ZnO mit CO galt nach Ansicht älterer Autoren für schwierig und unmöglich. Die Untersuchungen von DOELTZ und GRAUMANN (*Metallurgie* **4**, 292 [1907]) ergaben den Gewichtsverlust von ZnO bei einstündigem Erhitzen im CO-Strom bei 600° zu 0,8%, bei 700° zu 14%, bei 800° zu etwa 60%. MOSTOWITSCH (ebenda **8**, 771 [1911]) gelang es, in trockenem reinen CO-Gas bei 1100–1130° das Zinkoxyd quantitativ zu Zink zu reduzieren. Nach W. KUMPMANN (Dissertation, Berlin 1906) beginnt die Reduktion von ZnO durch CO in langsamem Gasstrom schon bei 465°, liefert aber auch bis 700° kein Zink, sondern sublimiertes Zinkoxyd; bei 700–800° mischt sich in geringer Menge fein verteiltes Zink an den kälteren Stellen des Reduktionsraumes bei. Erst bei 900–1000° zeigen sich an den heißeren Stellen auch Zinktröpfchen in geringerer Menge. Erst im schnelleren Gasstrom nimmt bei niedriger Temperatur die Menge des sublimierenden Zinkoxyds und bei höherer Temperatur auch die Menge des gebildeten Zinks zu. Das gebildete Kohlendioxyd muß, wenn eine Umkehrung der Reaktion verhindert werden soll, möglichst bald beseitigt werden, was praktisch durch den Überschuß an Kohle erreicht wird. Kohlenoxyd kann nur dann auf Zinkoxyd reduzierend wirken, wenn die Menge von Kohlendioxyd bei 1000° 0,1%, bei 1125° 0,2% und bei 1500° 0,76% nicht übersteigt (G. BODLÄNDER, *Ztschr. Elektrochem.* **8**, 839 [1902]). WINDELBAND (l. c.) fand, daß die Reaktion $C + CO_2 = 2\,CO$ durch die Wahl der Kohlensorte beeinflußt werden kann. Die Geschwindigkeit der CO-Bildung nimmt beim Überleiten von CO_2 über Kohle in der Reihenfolge Holzkohle, Steinkohle, Graphit erheblich ab. Dementsprechend geht auch die Reduktion des ZnO mit der reaktionsfähigeren Holzkohle, wie WINDELBAND zeigt, unter gleichen Bedingungen bei einer um etwa 75° niedriger liegenden Reduktionstemperatur vor sich als bei der Anwendung der träger wirkenden Steinkohle. Nach JOHNSON (l. c.) wurde ZnO durch bei 600° hergestellte Holzkohle bei 1022°, durch Koks bei 1030° und durch ACHESON-Graphit bei 1085° reduziert. Schließlich zeigte WINDELBAND noch, daß ZnO und C, völlig voneinander getrennt in zwei verschiedenen Schiffchen im Porzellanrohre erhitzt, eine vollständige Entzinkung veranlaßten, wenn auch etwas langsamer als unter den üblichen Bedingungen der Mischung, wobei natürlich durch Feuchtigkeit oder Luft CO entstehen muß.

M. BODENSTEIN steht auf Grund der von P. WINDELBAND und anderen seiner Schüler ausgeführten Versuchen (*Ztschr. angew. Chem.* **37**, 439 [1924]) auf dem Standpunkte: Die Reduktion des Zinkerzes in der Muffel vollzieht sich praktisch ausschließlich nach den Reaktionen:



$$1.\ ZnO + CO = Zn + CO_2;\quad 2.\ CO_2 + C = 2\,CO.$$

Aus diesen Ausführungen ist zu folgern, daß beim Erhitzen der Beschickung, bestehend aus ZnO und Kohle, sich in der Muffel aus dem Kohlenstoff und der in den Zwischenräumen der Beschickung befindlichen und der den einzelnen Teilchen der Beschickung anhaftenden Luft Kohlenoxyd bildet, das unter Bildung von Kohlensäure das ZnO zu Zink reduziert. Das entstandene CO_2 setzt sich dann mit dem in Überschuß vorhandenen C wieder zu CO um, das von neuem auf Zinkoxyd reduzierend einwirken kann. Da die Feststellungen von BOUDOUARD über das Gleichgewicht zwischen C, CO und CO_2 gezeigt haben, daß bis zu 500° zunächst CO_2 und erst von dieser Temperatur ab in steigendem Maße CO entsteht und daß CO_2 in Berührung mit festem C von etwa 1000° ab zu CO reduziert wird, so kann erst Zink entstehen, wenn diese Temperatur erreicht ist, bei der der CO_2-Gehalt der Gase so gesunken ist, daß das CO_2 nicht mehr das entstandene Zink zurückoxydieren kann. Es ist also die Reduktionsgeschwindigkeit des Zinkoxyds von der des CO_2 und damit von der Temperatur abhängig. Also muß eine Temperatur von mindestens 1000°, besser eine höhere Temperatur, da ja die Reduktionsgeschwindigkeit des ZnO von der Temperatur abhängt, bei der Destillation innegehalten werden und ein Überschuß an C zur Rückbildung des CO zugegeben werden, um den Destillationsprozeß möglichst rasch und vollständig und damit wirtschaftlich zu gestalten.

Die chemischen Vorgänge in der Destillationsmuffel kommen in der Zusammensetzung der aus dem Destillationsgefäße austretenden Gase zum Ausdruck. Sie enthalten bis zu 1,1% CO_2, bis zu 1,5% Wasserstoff und bis zu 1% Stickstoff und bestehen im übrigen bis zu 98% aus Kohlenoxyd. Nach CH. H. FULTON (Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1918**, 1375) soll der CO_2-Gehalt praktisch unter 2,5% bleiben, da sonst die Zinkstaubbildung zu groß wird. Vor Beginn der Destillation enthalten ev. die Gase eine größere Menge CO_2 und Wasserstoff sowie eine gewisse Menge Methan. Das Methan und zum Teil auch der Wasserstoff rühren von der Entgasung der als Reduktionsmittel benutzten mageren Steinkohle her. Ein anderer Teil des Wasserstoffes stammt von der Zersetzung des in der Beschickung enthaltenen Wasserdampfes durch die glühende Kohle. Von dieser Zersetzung rührt auch ein Teil des CO_2 her.

Untersuchungen von Gasen aus der Muffel ergaben:

	1	2	3	4	5	6
CO_2	15,6	0,48	1,06	0,11	1,10	0,82
CO	38,5	n. best.	92,16	97,12	n. best.	98,04
CH_4	4,2	.	.	.	.	.
H	11,7	5,32	1,83	n. best.	n. best.	0,72
N	Spuren	n. best.	1,01	.	n. best.	Spuren

1 Gase vor Beginn der Destillation. — 2–5 Gase während der Destillation. — 6 Gase unmittelbar vor Beendigung der Destillation.

Angaben von MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **17**, 415 [1920]):

5h nach Beschickung der Muffel: 1,1–2,1% CO_2, 0–0,2% H, 64,6–85,2% CO, 1,6–5,1% CH_4, 5,8–8,2% H, 2,3–2,2% N.

22h nach Beschickung der Muffel: 0,6–0,9% CO_2, 0–0,2% H, 47,2–79% CO, 1,6–2,7% CH_4, 7,0–10,8% H, 8,0–40,6% N.

Auf den Reduktionsvorgang ist die Beschaffenheit von Zinkoxyd und Kohle von bedeutendem Einfluß. Auf nassem Wege gefälltes Zinkoxyd erforderte nach JOHNSON (*Met. and Chem. Eng.* **11**, 529 [1913]) eine Reduktionstemperatur von 1026°, vorher auf 1100° erhitztes 1048°, auf 1300° erhitztes 1061°. Die Erfahrungen der Praxis bestätigen, daß Zinkoxyd aus Galmei leichter reduzierbar ist als Oxyd aus Blende, und daß diese umso leichter reduzierbar ist, je weniger es bei der Röstung erhitzt wurde. Allgemein lassen sich poröse Materialien leichter reduzieren als gesinterte. Die Reduktionsfähigkeit wird außer durch die Porosität der Materialien durch die abnehmende Korngröße erhöht. Nach F. JURETZKA (*Metallurgie* 8, 3 [1911]) wird praktisch der Zerkleinerung der Beschickung dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Spannung der Zinkdämpfe zum Durchtreiben durch die Schmelzsäule durch Temperaturerhöhung schließlich so hoch getrieben werden muß, daß die Kohlenkosten zu hoch werden, daß die Haltbarkeit der Muffel zu sehr leidet und daß die Rückstände verschlackt werden können, wodurch Zinkverluste entstehen. Über die theoretische Grundlage der ZnO-Reduktion vom Standpunkt der Phasenlehre vgl. E. JÄNECKE (*Metall u. Erz* **16**, 247 [1919]).

Das Reduktionsmittel soll im allgemeinen arm an Gasen sein; bei Zinksilicaten wendet man nach JURETZKA (l. c.) mit Vorteil etwas schwelende Kohlen an, die durch Abgabe und Zersetzung von schweren Kohlenwasserstoffen die Erzteile mit feinverteiltem Kohlenstoff umhüllen.

Von nicht unerheblichem Einfluß auf die Reduktion sind die das Zinkoxyd begleitenden fremden Bestandteile.

Einfluß der in der Beschickung enthaltenen Fremdstoffe. Das bei der Röstung nicht entschwefelte Zinksulfid gibt in der Muffel Veranlassung zu Zinkverlusten, da es in der Hauptsache unverändert in den Rückständen bleibt. Da ZnS bei den in Frage kommenden Temperaturen flüchtig ist (DOELTZ, GRAUMANN, *Metallurgie* **3**, 443 [1906]; MOSTOWITSCH, ebenda 8, 763 [1911]), so verdampft auch ein Teil. In geringem Maße kann ZnS durch gebildetes FeO und Fe unter Bildung von FeS, ev. auch durch vorhandenes CaO, in metallisches Zink übergeführt werden; aber diese Reaktionen werden nur eine untergeordnete Rolle spielen, da es sich um solche zwischen festen Körpern handelt, die stets unvollständig verlaufen. Zinksulfat dissoziiert zum Teil, zum Teil wird es zu Zinksulfid reduziert, ist also ebenfalls schädlich. Zinkchlorid, das durch die Mitverarbeitung von Salmiakschlacken u. s. w. in die Beschickung kommen kann, zerfällt zum Teil, zum Teil verdampft es und belästigt dadurch die Arbeiter. In der Kondensation sich niederschlagendes Zinkchlorid schädigt die Eigenschaften des erhaltenen Zinkstaubes derart, daß dieser zur Destillation zurückgenommen werden muß.

Das Eisen liegt in der Beschickung als Fe_2O_3 und Ferrit, Fe_2O_3 $2\,ZnO$, Fe_2O_3 ZnO, vor. Fe_2O_3 wirkt auf ZnS in Gegenwart von C unter Bildung von FeS, Zn und Fe ein. Das Fe wirkt also die Zinkverluste bei der Zinkdestillation herabsetzend, aber das gebildete FeS greift die Muffelwände stark an und wirkt dadurch sehr schädigend. Sodann vereinigt sich aus Fe_2O_3 reduziertes FeO mit freier SiO_2; die Kieselsäure, die an schwache Basen gebunden ist, bildet leicht schmelzende Schlacken, die, da sie für Al_2O_3 und Aluminate ein starkes Lösungsvermögen besitzen, die Muffelwandungen stark angreifen. Zinkferrite lassen sich zwar, wenn auch sehr schwierig — die Ansichten über diesen Punkt sind noch verschieden; es wird auch die Ansicht vertreten, daß das Zinkferrit nicht zerlegt wird — in der Muffel zu Zn reduzieren, aber sie geben Anlaß zum Sintern und zum Zusammenbacken der Beschickung, wirken also ungünstig auf den Destillationsprozeß. Eisenoxyd und Eisensulfid wirken

aufeinander ein unter Bildung von *FeO*, das, wie angegeben, schädlich auf die Muffelwandungen einwirkt. Manganoxyd wird durch Kohle zu Oxydul reduziert, das mit Kieselsäure eine sehr leicht flüssige Schlacke bildet, welche Beschickungsteile, sie umhüllend, der Reduktion entzieht und leichtflüssige Doppelsilicate bildet, die die Muffelwände zerstören.

Das Blei liegt in der Beschickung im wesentlichen als Sulfat vor. Dieses wird teils zu *PbS* reduziert, teils zerlegt. *PbS* veranlaßt durch seine Leichtschmelzbarkeit Schmelzen der Beschickung; Bleioxyd wird fast vollständig zu *Pb* reduziert, das zum Teil in den Rückständen bleibt, zum Teil mit dem *Zn* verdampft und dieses verunreinigt. Soweit es nicht reduziert wird, wirkt es außerordentlich schädlich auf die Muffelwandungen ein, da es selbst und das aus ihm entstehende Bleisilicat leicht schmelzbar sind und verschlackend wirken. Die letztere Gefahr liegt aber nicht vor, solange das *Pb* in nicht zu großen Mengen vorhanden ist und solange in der Muffel nur reduzierende Gase vorhanden sind. Die frühere Ansicht, daß schon geringe Mengen von *Pb* (2%) schädlich wirken, hat auf Grund der praktischen Erfahrungen und auf Grund obiger Erwägungen aufgegeben werden müssen, und man verarbeitet heute in der Muffel noch Zinkblenden mit recht erheblichen Bleigehalten.

Das Kupfer bleibt so gut wie vollständig als Sulfid oder Metall in den Räumaschen. In kleinen Mengen, wie sie in den Erzen vorkommen, wirken sie nicht schädlich auf den Prozeß ein.

Das Silber verbleibt in der Hauptsache in den Rückständen und kann aus diesen gemeinsam mit dem Blei gewonnen werden. Der Silbergehalt des erhaltenen Zinks ist nicht erheblich, nicht über 10 *g/t*.

Der Kalk der Blenden liegt nach deren Röstung im wesentlichen als Calciumsulfat vor. Dieses wird in der Muffel zu *CaS* reduziert $CaSO_4 + 4\,C = CaS + 4\,CO$; auch wird es daneben durch das gebildete *CaS* in *CaO* übergeführt: $3\,CaSO_4 + CaS = 4\,CaO + 4\,SO_2$. Es kann natürlich auch bei den herrschenden Temperaturen bis zu einem gewissen Grade dissoziieren oder durch SiO_2 und Fe_2O_3 zerlegt werden. Die frühere Annahme, daß durch das *CaS* eine Rückschwefelung metallischen Zinkes und damit ein Verlust an *Zn* bei der Destillation veranlaßt würde, hat man fallengelassen. Man steht auf dem Standpunkte, daß eine unmittelbare ungünstige Einwirkung des $CaSO_4$ auf das Zinkausbringen (MOSTOWITSCH, *Metallurgie* 8, 790 [1911]) nicht anzunehmen ist, sondern nur eine mittelbare, auf der Bildung von leicht schmelzbaren Steinen beruhende, wodurch *Zn* der Destillation entzogen wird, und auf der Bildung von basischen Calciumferrosilicaten beruhende, die ebenfalls Anlaß zu Zinkverlusten gibt.

Magnesiumsulfat, das bei der Röstung entstanden ist, wird anscheinend nicht zu Magnesiumsulfid reduziert, sondern zerfällt unter Bildung von SO_2 zu MgO ($MgSO_4 + CO = MgO + SO_2 + CO_2$) (PROST, *Bull. Soc. chim. Belg.* **10**, 246 [1895]). Das SO_2 wirkt nach PROST nicht rückschwefelnd auf das *Zn* (ebenda 28, 268 [1914]). *MgO* wirkt insofern in der Beschickung günstig, als es ihren *Schmelzp.* heraufsetzt.

Bariumsulfat wird zu *BaS* reduziert, das ebenso wie das *CaS* zu Steinbildung Anlaß gibt, und ebenso wie $CaSO_4$ durch Kieselsäure unter Bildung von Silicaten zerlegt.

Vorhandene Kieselsäure bildet mit den basischen Bestandteilen der Beschickung mehr oder minder leichtflüssige Doppelsilicate, die zerstörend auf die Muffelwände einwirken, Teile der Beschickung einhüllen und dadurch *ZnO* der Reduktion entziehen. Stark eisenhaltige Schlacken können große Mengen *ZnO* aufnehmen und der Reduktion entziehen. Kalkhaltige Silicate wirken der Aufnahme von *ZnO* in der Schlacke entgegen. Vorteilhaft ist es, kieselsäurehaltige Erze so weit, wie es möglich ist, nicht mit basischen Erzen zusammen zu verarbeiten, also saure Erze und basische Erze für sich zu verarbeiten bzw., wenn sich dies nicht durchführen läßt, die Beschickung so zusammenzusetzen, daß sie möglichst stark sauer oder möglichst stark basisch ist. Auch wirkt in solchen Fällen ein Zusatz von Tonerde oder Aluminaten günstig.

Tonerde wirkt im allgemeinen günstig, da sie den *Schmelzp.* etwa entstehender Schlacke erhöht, also dem Schmelzen der Beschickung entgegenwirkt. Sie ist auch insofern günstig, als sie die Löslichkeit der im wesentlichen aus Al_2O_3 bestehenden Muffelmasse in der Beschickung herabsetzt. Etwa gebildetes Zinkaluminat, $ZnOAl_2O_3$, scheint bei dem Prozesse wieder zerstört zu werden.

Arseniate und Antimoniate werden teils zu Arseniden und Antimoniden reduziert, teils werden die Metalle *As* und *Sb* verflüchtigt. Cadmiumoxyd wird noch vor dem Zinkoxyd zu Metall reduziert, und das Cadmium findet sich, da es flüchtiger als Zink ist, in dem in den ersten Stunden der Destillation verdichteten Zinkstaub wieder (s. Cadmium, Bd. **II**, 724).

Der Verlauf des Destillationsprozesses. Der Verlauf der Reduktion und Destillation zerfällt in 2 Perioden: die Vorerhitzung zum Austreiben von Wasser und anderen flüchtigen Stoffen, die eine Oxydation des gebildeten Zinkdampfes bewirken würden, und die eigentliche Erhitzung auf die Reduktionstemperatur der Beschickung. Nach F. JURETZKA (*Metallurgie* 8, 1 [1911]) wird in der ersten halben Stunde das Wasser ausgetrieben, das zwecks staubfreien Ladens der Gattierung zugesetzt wurde, dann folgt das Hydratwasser und das CO_2 aus unzersetztem Galmei und beim Lagern von Blenden gebildeten Carbonaten. Gleichzeitig entweichen die in dem Reduktionsmittel noch enthaltenen Gase und flüchtigen Bestandteile, wie Kohlenwasserstoffe, die ihre Zersetzung durch die Anwesenheit von größeren Mengen Wasserstoff, der zum Teil auch aus dem Wassergehalt des Erzes herrührt, in den austretenden Gasen anzeigen. Da die Wärme erst allmählich in das Innere vordringen kann, setzen sich die letzteren Vorgänge noch weit in die Reduktions-

periode fort. Vor der Reduktion des Zinkoxyds wird Eisenoxyd reduziert. Bei steigender Temperatur kommt dann von den Muffelwandungen aus die Reduktion des Zinkoxyds in Gang; diese ist erst dann beendet, wenn das Muffelinnere bei silicatfreien Erzen eine Temperatur von 1100° erreicht hat. Die Ofentemperatur beträgt dann etwa 1300°. Die Wärmezufuhr soll so eingestellt sein, daß etwa 1^h vor der Räumarbeit das Metall bis auf wenige Prozent ausgebracht ist, was an dem Kleinerwerden der Kohlenoxydflamme an der Vorlagenöffnung zu erkennen ist. Bei dichten und kieselsäurereichen Erzen ist eine Steigerung der Temperatur am Ende des Prozesses notwendig, weshalb die Feuerungseinrichtung eine Steigerung der Ofentemperatur auf etwa 1500—1550° gestatten muß. Die Temperatursteigerung darf natürlich nicht so hoch sein, daß das Muffelmaterial durch Erweichung oder durch Verflüssigung des Muffelinhalts zerstört wird. Ein zu schnelles Steigern der Temperatur hat den Nachteil, daß an den Muffelwänden schon eine Zinkdampfbildung eintritt, während aus dem Muffelinnern noch H_2O, CO_2 u. s. w. entweichen, die Zink zu Zinkoxyd oxydieren, das mit dem schnellen Gasstrom durch die Vorlage durchgerissen wird und verlorengeht.

Die Reduktion des ZnO ist in den ersten Stunden des Reduktionsprozesses am lebhaftesten, und es werden in dieser Zeit mehr als $^2/_3$ des gesamten Zinkinhaltes gewonnen. Mit sinkendem Zinkgehalte der Beschickung sinkt auch die Reduktionsgeschwindigkeit trotz gesteigerter Temperatur, die einen Ausgleich nicht mehr zu schaffen vermag. Dadurch wird der Prozeß gegen Schluß der Destillation infolge des erhöhten Brennstoffverbrauches und des immer geringer werdenden Zinkausbringens immer kostspieliger und deshalb weniger wirtschaftlich, so daß es vorteilhafter ist, den Prozeß vor seinem Abschlusse abzubrechen und eine gewisse Menge, mehrere Prozente Zink, verlorenzugeben, die in den Muffelrückständen, Räumaschen, verbleiben. O. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **17**, 211 [1920]) gibt in Abb. 208 eine graphische Darstellung der Temperatur innerhalb der Muffel (untere Linie) und vom Ofenraum (punktierte Linie) während einer Destillationsperiode. Bis zum Ende der Destillationszeit treten in den Reduktionsgasen Wasserstoff und Stickstoff auf, die aus den Heizgasen durch das Muffelmaterial durchdiffundieren. Diese Tatsache hat O. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **16**, 191, 215 [1919]) benutzt, um durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes die Durchlässigkeit der Muffeln im Betriebe zu untersuchen. Darnach ist die Durchlässigkeit bedingt durch die Porosität des Scherbens und durch die in ihm befindlichen Risse, die schwer zu entdecken sind und deshalb gewöhnlich als nicht vorhanden betrachtet werden; sie entstehen schon beim Trocknen und beim Tempern, namentlich aber im Zinkofen selbst. Die Durchlässigkeit nimmt vom Tage der erstmaligen Benutzung des Gefäßes an zunächst etwa 2 Wochen ständig ab (der Stickstoffgehalt der Muffelgase sinkt von etwa 40% auf etwa 5%), bis sie schließlich einen fast konstanten Wert annimmt. Der Grund ist einerseits auf innere Verdichtung des Scherbens (Einschrumpfen im Feuer, Umwandlung von Ton und Kieselsäure in Zinkspinell und Tridymit), andererseits auf die Glasierung der Muffeln durch Flugstaub der Feuerung und durch Oxyde im Muffelinnern zurückzuführen. Der Durchlässigkeitskoeffizient ist abhängig von der Art, Länge, Tiefe und Zahl der im Scherben enthaltenen Risse und von der Natur der sich auf den Ober-

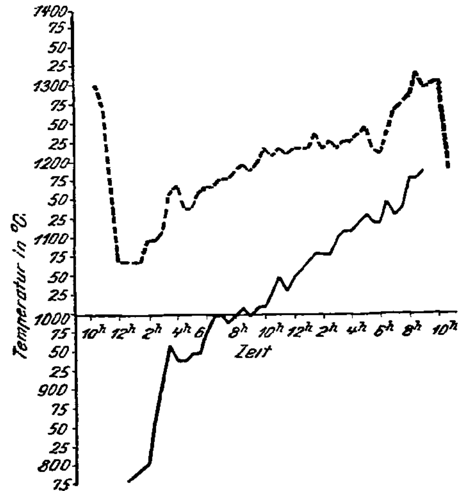


Abb. 208. Temperaturkurven in Zinkofen und Muffel nach MÜHLHÄUSER.

flächen bildenden Glasur und Schlackenhaut. Die Durchlässigkeit bleibt so lange konstant, wie sich der Zustand der vorhandenen Risse nicht ändert. Diese Änderung kann eintreten beim Abstoßen von Schlackenansätzen in der Muffel, beim Entfernen von Oxydwülsten an der Muffelmündung, bei gewaltsamem Herausbrechen der Vorlagen oder bei Änderungen im Volumen der Muffel infolge zu schnellen Temperaturwechsels.

Die Verdichtung der Zinkdämpfe erfolgt in Vorlagen aus Ton. In diesen soll sich das Zink in flüssiger Form abscheiden. Das ist aber nur möglich, wenn die Wände und der Raum der Vorlage genügend warm geworden sind. Solange die erforderliche Wärme nicht erreicht ist, verdichtet sich der Zinkdampf zu Zinkstaub (Poussière). Dabei ist zu beobachten, daß der Staub umso feiner ist, je kälter die Vorlage war. Für die Verdichtung der Zinkdämpfe spielt ihr Druck, der Verdünnungsgrad und die Gasgeschwindigkeit eine Rolle. Der Druck der Zinkdämpfe wurde bereits S. 599 angegeben (J. W. RICHARDS, *Electrochem. met. Ind.* **6**, 250 [1908]).

Nach A. ROITZHEIM (*Metallurgie* **7**, 609 [1910]) soll die Temperatur der Gase beim Eintritt in die Vorlage etwa 867°, beim Austritt etwa 500° betragen. Bei 867° beträgt der Partialpunkt des Zinkdampfes 380 *mm*; das Gasgemisch besteht also je etwa zur Hälfte aus Zinkdampf und *CO*. Sinkt die Temperatur des Gasgemisches beim Durchstreichen durch die Vorlage, so vermindert sich der Dampfdruck des *Zn*, wodurch flüssiges *Zn* abgeschieden wird. Beim Verlassen der Vorlage bei 500° ist der Dampfdruck des *Zn* auf etwa 5 *mm Hg* gesunken, und das Volumen des Zinkdampfes beträgt nur 5 gegen 755 *Vol.* Kohlenoxyd. Demnach verlassen 5/755 = 0,00662 Tl. = 0,662% des in die Vorlage tretenden Zinkdampfes die Vorlage unkondensiert, die dann in vorgelegten Blechgefäßen, den Blechtüten, Allongen oder Ballons, verdichtet werden und den Zinkstaub des Handels darstellen. Praktisch erhält man unter günstigen Verhältnissen 3%, unter ungünstigeren bis 10% Zinkstaub.

Die Verdichtung der Zinkdämpfe ist umso schwieriger, je verdünnter sie sind. Enthält das Gasgemisch 25% Zinkdampf und 75% Kohlenoxyd, so beträgt der Partialdruck des Zinks 190 *mm Hg*; nach der obigen Tabelle beginnt die Kondensation also erst bei ungefähr 800°. Der bei 500° unkondensiert austretende Zinkdampf beträgt dann 5/755 : 190/570 = 0,006 : 0,333 = 0,0168 = 1,68% des in die Vorlage eingetretenen Zinkdampfes. Bei noch stärkerer Verdünnung, z. B. 10% *Zn* und 90% *CO*, werden sogar etwa 45% Zinkdampf nicht kondensiert. Auch ist die Gasgeschwindigkeit beim Absetzen des sich kondensierenden Zinkdampfes, der 2,3mal schwerer ist als das begleitende *CO*, von Bedeutung; sie soll nicht größer als 8,5 *cm* in 1″ sein. Bei größerer Geschwindigkeit besteht die Gefahr, daß die feinen Zinktröpfchen mit dem Gasstrom herausgerissen werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß bei einer guten Kondensation die richtige Temperatureinstellung der Vorlage neben einer möglichst gleichmäßigen Zinkdampfentwicklung eine entscheidende Rolle spielt. Die Erhitzung der Vorlage geschieht im Anfang des Prozesses durch die aus der Muffel eintretenden Gase und durch Strahlung vom Ofen her. Bei Entwicklung von Zinkdämpfen tritt die Kondensations- und Abkühlungswärme des *Zn* hinzu, die bei einer Abkühlung des Dampfes von 1050° auf 650° etwa 460 *Kcal.* beträgt; dazu kommt die Wärme von 124 *Kcal.*, die 1 *kg CO* abgibt. Praktisch wird in grober Weise die Temperatur der Vorlage dadurch geregelt, daß man die Nischen, in denen sich die Vorlagen befinden, durch Vorsetzen von Eisenblechen gegen die Außenluft abschließt oder, wenn Kühlung erforderlich sein sollte, die Bleche fortnimmt und durch eine Öffnung im Gewölbe der Nische ein Vorbeistreichen der Außenluft an der Vorlage herbeiführt. Die notwendigen Temperaturgrenzen lassen sich in einem kleinen Kondensator leichter aufrechterhalten als in einem großen.

Das stets in den Muffelgasen vorhandene CO_2 spielt bei der Zinkstaubbildung eine nicht unerhebliche Rolle. Außer dem durch den Reaktionsverlauf entstehenden

CO_2 gelangen durch das poröse Muffelmaterial Heizgase in den Muffelraum, wobei zu berücksichtigen ist, daß infolge der größeren Dichte des CO_2 die Menge des durchdiffundierenden CO_2 bedeutend geringer ist als die des Stickstoffs.

Bei etwa 700° werden Zinkdämpfe durch CO_2 derart oxydiert, daß sich eine feine Haut um die Zinkkügelchen legt, die zwar das Tröpfchen vor weiterer Oxydation schützt, aber auch bewirkt, daß dieses sich nicht mehr mit anderen Tropfen vereinigen kann und so Zinkstaub bildet. Tatsächlich enthält der fein gesiebte Zinkstaub durchschnittlich etwa 10% Zinkoxyd. Auch die Anwesenheit von Schwefeldioxyd, das sich in der Muffel bilden kann, kann zur Bildung von Zinkstaub führen, indem es die Zinktröpfchen bei Gegenwart von CO_2 mit einer feinen Haut von ZnS überzieht. Die Hauptmenge des Zinkstaubs wird in den ersten Stunden nach dem Laden gebildet, weil die Vorlagen dann noch zu kalt und die Zinkdämpfe noch mit oxydierendem Gase vermischt sind.

Über eine eigenartige Form des Zinkstaubes, der sich bald nach dem Entweichen des Wasserdampfes aus der Charge an der Mündung der Vorlage vereinzelt bildet, berichtet O. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **16**, 70 [1919]). Die Analyse dieser dunkelgrau oder graublauen spinngewebeartigen Gebilde hat ergeben: 43,72% Zn, 11,74% Cd, 1,52% Fe, 28,84% C.

Zusammensetzung der Beschickung. Hierbei sind zur Erzielung einer wirtschaftlichen Verhüttung die Wahl des Erzes und des Reduktionsstoffes, deren Korngröße und deren innige und geeignete Mischung (Möllerung, Gattierung), die das Erzkorn während der Reduktion möglichst porös erhalten soll, und die richtige Wahl eventueller Zuschläge von maßgebender Bedeutung. Als Erze kommen fast ausschließlich Galmei, geröstete Blende und vielleicht Willemit in Frage. Galmei ist häufig mit Willemit versetzt, der zusammen mit den basischen Bestandteilen des Galmeis in der Muffel zu unangenehmer Schlackenbildung Veranlassung geben kann. Infolgedessen sortiert man zweckmäßig den beim Brennen des Galmeis sich fast gar nicht verändernden Willemit aus und gattiert ihn mit passenden Erzen. Gebrannter Galmei ist rohem vorzuziehen. Der Abröstungsgrad der Blende ist gewöhnlich durch den Röstvertrag festgelegt. J. JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 125 [1912/13]) macht darauf aufmerksam, daß ein Schwefelgehalt von: $1\% + CaO \cdot 0{,}57 + MgO \cdot 0{,}8 + Pb \cdot 0{,}15$, wie ihn viele Rösterzkäufer zulassen, für die Zinkhütte nachteilig ist, weil der zulässige Gesamtschwefelgehalt bei höheren Kalkgehalten über dem bei guter Röstung leicht zu erreichenden tatsächlichen Gesamtschwefelgehalt liege. Bei einem Gehalte von 1,5—2% $CaO + MgO$ soll der Gesamtschwefelgehalt nur wenig über dem nach obigen Zahlen errechneten Gehalt liegen.

Das Reduktionsmittel soll eine hohe Wärmeleitfähigkeit, großes Reduktionsvermögen, wenig Kohlenwasserstoffe, wenig Schwefel und wenig Asche, die ein Aluminiumsilicat sein soll, enthalten. In Oberschlesien verwendet man Cinder, d. h. ein mehr oder weniger verkoktes Produkt aus Steinkohle, das beim Generatorbetrieb durch den Rost in das Wasserbecken des Aschenfalls gefallen ist. Gewöhnlich wird Kokslösche aus den Kokereien verwendet. Beide werden vielfach mit dem aus den Räumaschewäschen gewonnenen, bei der Destillation unverbrauchten Koks gemischt. Vielfach wird ein Zusatz von Staubkohle gemacht, die aber wegen ihres Gasgehaltes und wegen ihrer schlechten Wärmeleitung Nachteile besitzt. Die poröse Lösche hat die schätzenswerte Eigenschaft, Schlacken aufzusaugen und so deren zerstörende Wirkung auf das Muffelmaterial zu verhindern. Die Reduktionsfähigkeit von Kohlen ist größer als die von Lösche oder Cinder. Als besten Reduktionsstoff bezeichnet JOHNSON (Bull. Amer. Inst. Min. Eng. **1907**, 757) Anthrazitklein, da es weniger als 0,6% S hat und seine Asche nahezu ein Aluminiumsilicat ist. Vgl. O. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **15**, 163 [1918]). Außer auf Nässe- und Aschengehalt sind die Reduktionsmaterialien mit verschiedenen Gattierungen durchzuproben.

Die Korngröße des Erzes richtet sich nach seiner Beschaffenheit und darnach, ob es in Röhren oder in Muffeln geladen wird. In ersteren ist eine feinere Zerkleinerung notwendig als in letzteren. Die Röstblende ist schon vor der Röstung genügend zerkleinert; zusammengebackene Stücke und Knötchen müssen durch Mahlen auf 2 *mm* beseitigt werden. Die Korngröße richtet sich ferner nach dem Grade der Reduzierbarkeit des betreffenden Erzes; so müssen Kieselzinkerz und dichte kieselsäurehaltige Galmeie fein gemahlen werden, während z. B. Thasosgalmei mit bis zu 10 *mm* Korngröße verwendet werden kann, weil er während der Reduktion porös bleibt und erst zerfällt, wenn das *Zn* ausgebrannt ist. Ein derartiger Galmei hat die Eigenschaft, vor der Röstblende fast vollständig reduziert zu werden und dann zu zerfallen, wobei sich das freie *CaO* an die Röstblende legt und eventuelles Schwefelzink in *Zn* und *CaS* zerlegt. Auch Zinkaschen müssen fein gemahlen werden, weil sie häufig sehr dicht sind und Stücke von 5—8 *mm* enthalten, die zusammengesintert sind, so daß deren Kern nicht reduziert werden kann. Die Grenzen der Zerkleinerung sind, wie oben ausgeführt, praktisch dadurch gegeben, daß bei zu feinem Korn die Ofentemperatur zu hoch getrieben werden muß. Ferner bilden sich in einer zu feinen Beschickung Kanäle, durch welche das *CO* (neben dem Zinkdampf) die Beschickung verläßt, so daß seine Einwirkung auf nicht an diesen Kanälen liegende Erzteilchen verlorengeht. Ist man durch die Natur des Erzes gezwungen, eine feine Zerkleinerung vorzunehmen, so sucht man die Porosität der Beschickung dadurch zu erhalten, daß man das Reduktionsmaterial in gröberem (bis 10 *mm*) Korn anwendet. Zweckmäßig wird man grobes und feines Reduktionsmaterial mischen. Auch die Scherben der unbrauchbaren Vorlagen können gröber (10 *mm* und darüber) gemahlen werden und tragen zur Erhöhung der Porosität bei.

Als Zerkleinerungsapparate kommen Steinbrecher, Walzenmühlen, Kugel- und Schleudermühlen sowie Kollergänge in Betracht (s. Bd. **I**, 764 ff.). Da es notwendig ist, nach Belieben grob und fein mahlen zu können, sind nach JURETZKA (Ztrlbl. d. Hütten- u. Walzwerke **16**, 502, 602 [1912]) die neueren MAXECON- oder KENT-Mühlen (s. B. **IV**, 32) wegen des leichten und schnellen Auswechselns der Siebe anderen Konstruktionen vorzuziehen.

Für die Zusammensetzung des Möllers und für die Art der Gattierung sind möglichst hohe Zinkausbeute und möglichst niedriger Muffelverschleiß sowie möglichst niedriger Brennstoffverbrauch maßgebend. Die Zinkausbeute hängt ab vom Zinkgehalt der Erze, von ihrer Reduzierbarkeit und von der Porosität der Beschickung. Ein höherer Muffelverbrauch ist bedingt durch die Verunreinigungen des Erzes, die entweder direkt mit dem Muffelmaterial Verbindungen eingehen oder unter sich leichtflüssige Schlacken bilden, die ihrerseits die Gefäßwandungen zerstören, durch Einhüllen der Zinkverbindungen die Porosität der Beschickung verringern und die Reduzierbarkeit beeinträchtigen. Das Mischungsverhältnis der zu verarbeitenden Erze muß nun so erfolgen, daß einerseits der für den Ofentyp passende Zinkinhalt vorhanden ist und andererseits die fremden Beimengungen in solchem Verhältnis zueinander stehen, daß sie keine leicht schmelzenden Doppelsilicate bilden. Schwer schmelzbare Schlacken sind nach F. JURETZKA (*Ztschr. angew. Chem.* **20**, 753 [1907]) die Mono- und Subsilicate, in denen das Verhältnis der Fremdmetallbasen zu den Erdbasen 1 : 1 beträgt. Nach R. G. M. LIEBIG (l. c. 392) soll man, um trockene, d. h. schwer schmelzbare Rückstände zu erhalten, auf eine Silicatstufe unter Subsilicat hinzielen, wenn Eisen neben Kieselsäure in den Erzen vorherrscht. Sind außerdem größere Kalkmengen zugegen, so wähle man eine Gattierung, welche eine Silicatstufe über Bisilicat ergeben würde. In vielen Fällen ist aber eine derartige Gattierung der Erze nicht möglich; es bleibt dann nichts anderes übrig, als die Ofentemperatur in mäßigen Grenzen zu halten und auf die Gewinnung der letzten Zinkreste zu verzichten, um einen übermäßigen Muffelverbrauch zu ver-

meiden. Auf Kosten der Durchsetzmenge des Erzes kann man durch einen erhöhten Löschezusatz die schädliche Wirkung der Schlackebildung mindern. Nach JURETZKA (l. c.) sollte der Eisengehalt im gemischten Erz höchstens 10–12% und der Kalk- und Barytgehalt höchstens 8–10% *CaO* bzw. oder *BaO* betragen. Metallsulfide werden durch den freien Kalk des Zusatzgalmeis entschwefelt, wovon ein kleiner Überschuß vorteilhaft wirkt. Ein größerer Gehalt an Magnesium- und Aluminiumoxyd macht die Rückstände schwer schmelzbar. Nach *D. R. P.* 231694 [1908] soll die Bildung von leichtflüssigen Schlacken dadurch verhindert werden, daß in die Beschickung gemahlene Scherben gebrauchter Muffeln gebracht werden, wodurch den Schlackenbildnern das Sättigungsmittel in feiner Verteilung geboten und so deren Einwirkung auf die Gefäßwandung verhindert wird.

Die Menge des Reduktionstoffes richtet sich nach der Reduzierbarkeit der Erze und beträgt 35–65% des Erzgewichtes; immer muß ein beträchtlicher Überschuß angewendet werden, um die Erze sicher zu reduzieren, die Beschickung aufzulockern, den Kohlenoxyddruck zu verstärken und den Angriff der Erzbestandteile auf die Gefäßwandungen abzuschwächen. Der Überschuß soll nach JURETZKA (*Ztschr. angew. Chem.* **20**, 753 [1907]) so groß sein, daß 20–25% *C* in den Rückständen verbleiben, damit ev. Schlacken aufgenommen werden können. Die Mischung des abgewogenen Gattiererzes und des Reduktionsstoffes geschah früher von Hand vor dem Destillationsofen; heute sind fast ausschließlich besondere Mischanlagen im Gebrauch. Die wesentlichen Einrichtungen derartiger Anlagen sind außer den Zerkleinerungsmaschinen Mischschnecken und Paternosterwerke, durch die eine Mischung bewerkstelligt wird. Das so gemischte Gut wird in Silos gehoben und von diesen aus den Öfen zugewogen. Da aber in den Silos zum Teil wieder Entmischung eintritt, indem die gröberen Teile an den Rand des Haufens laufen, erhalten die Öfen bzw. die Ofenseiten nicht gleichmäßige Gattierungen, was Schwierigkeiten im Destillationsbetrieb im Gefolge hat. Deshalb ist man vom ununterbrochenen Mischverfahren zum unterbrochenen Betriebe, d. h. zur Mischung abgemessener Mengen in sich, übergegangen. Sehr bewährt hat sich der RAPS-Mischer, der Bd. **IV**, 51, dargestellt ist. Die Leistung ist etwa 6,5 *t* Mischung in etwa 8′ bei einem Kraftbedarf von durchschnittlich 10 *PS.* Von ähnlicher Bauart wie der RAPS-Mischer ist der NEMES-Mischer von MEHLER, Aachen. Ein ähnlicher Mischer von der RANSOME CONCRETE MASCHINERY CO. wird nach LIEBIG (l. c. 378, Abb. 135) in Amerika benutzt. Ferner ist der Apparat von DOR-DELATTRE (*D. R. P.* 201 092), Abbildung in LIEBIG (l. c. 369, Abb. 136), in Gebrauch. Vgl. auch Bd. **VII**, 612 ff.

Auf einzelnen Hütten hat man zur Erhöhung der Ladedichte die fertiggemischte Beschickung nach dem Anfeuchten in einem Mischknetfaß so weit geknetet, daß die Feuchtigkeit gleichmäßig verteilt wird. Statt des Mischens von Erz und Kohle ist vielfach Brikettieren vorgeschlagen worden. Schon 1879 wurde J. BINON und A. GRANDFILS (*D. R. P.* 8703 [1879]) ein Verfahren geschützt, wonach das Gemenge von Erz und Kohle mit Teer erhitzt, in der Form des Muffelquerschnitts gepreßt und getrocknet wird. Ähnliche Briketts verwenden R. FRITSCH und E. NONNAST (*F. P.* 363 036 [1906]); P. R. PIERRON und E. F. COTE (*F. P.* 458 149 [1912]); ebenso W. HOF, J. SCHÄFER und F. THOMAS (*D. R. P.* 299 895 [1913]), allerdings für stehende Retorten. G. S. BROOKS und NEW JERSEY ZINC CO. (*A. P.* 1 137 835 [1915]) verwenden als Bindemittel 1½% Kochsalz, TELLUS, A. G. f. BERGBAU UND HÜTTEN-IND. (*D. R. P.* 308 123 [1916]) totgebrannten Gips. Einen beachtenswerten Versuch über Brikettierung und ein mechanisches Ladeverfahren von Erz zur Erhöhung der Muffelcharge hat J. THIEDE (*Metall u. Erz* **18**, 262 [1921]) veröffentlicht.

Die Destillationsgefäße und ihre Herstellung. Die Anforderungen, welche an eine gute Muffel gestellt werden müssen, sind, abgesehen von den geringen Gestehungskosten, folgende:

1. Hohe Feuerfestigkeit. Da die Zinkofentemperatur rund 1400–1500° beträgt, entsprechend der erforderlichen Innentemperatur der Muffel von 1250 bis 1400°, müssen die Muffeln noch Temperaturen von bis rund 1700° entsprechend SEGER-Kegel 31–32 auszuhalten vermögen, ohne zu erweichen.

2. Widerstandsfähigkeit gegen schroffe Temperaturschwankungen. Da der Betrieb des Destillationsprozesses diskontinuierlich ist, wird das Destillations-

gefäß sehr in dieser Beziehung beansprucht. Während der Ofenarbeit, Öffnen und Räumen der Muffel, Beschicken und Verschließen der Muffel, wird sie außerordentlich stark abgekühlt; nach dem Beginn der Destillation wird die Hitze dann bis zur erforderlichen Höchsttemperatur gesteigert, um schließlich bei der nachfolgenden Ofenarbeit wieder rasch abzufallen.

3. Hohe mechanische Widerstandsfähigkeit. Die Muffeln müssen bei ihrem Transporte vom Temperofen zum Zinkofen, bei der Ofenarbeit der starken Beanspruchung durch die schweren Gezähstücke u. s. w. standhalten können und schließlich bei der Destillation die große Belastung der Beschickung bei hohen Temperaturen aushalten.

4. Gasdurchlässigkeit. Die Muffeln dürfen die in ihnen entstehenden Zinkdämpfe nicht nach außen in den Heizraum durchlassen, auch dürfen die Feuergase nicht durch die Muffelwandung in die Muffel treten können, da sonst das in der Muffel erzeugte Zn zu ZnO verbrennt.

5. Chemische Widerstandsfähigkeit. Da es mit den im allgemeinen zur Verfügung stehenden Erzen nicht immer möglich ist, die Beschickung der Muffel so zusammenzusetzen, daß eine trockene Räumasche anfällt, also kein Sintern oder gar Zusammenschmelzen eintritt, so muß das Muffelmaterial eine möglichst hohe Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Bestandteile der Beschickung und gegen Schlackenangriffe besitzen.

Aus diesen Anforderungen, die an die Eigenschaften des Muffelmaterials gestellt werden, geht klar hervor, daß wohl kein Material zu finden ist, das allen diesen Ansprüchen gleichmäßig gerecht wird. Man muß ein Kompromiß bei der Erfüllung dieser Forderungen schließen und ein Material verwenden, das den sich oft direkt widersprechenden Anforderungen so gut wie möglich entspricht. Man verwendet heute allgemein feuerfesten Ton, u. zw. ein Gemisch eines hochfeuerfesten aber schwindenden und eines weniger schwindenden, dafür aber weniger feuerfesten Tones als Grundstoff für die Darstellung der Muffel und Schamotte in verschiedenen Körnungen als Magerungsmittel. Daneben setzt man auch Koks der Masse zu, da er der Muffel Standfestigkeit verleiht und dadurch die Möglichkeit gibt, die Muffeln im Ofen vollständig freitragend zu lagern. Die Verwendung eines Kokszusatzes hat auch noch sonstige Vorteile, wie Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, der mechanischen Widerstandsfähigkeit, der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen, Verminderung der Gasdurchlässigkeit u. s. w.

Ein guter Ton soll einen möglichst geringen Gehalt, höchstens 1,5% an Basen, wie Kalk, Alkalien u. s. w., haben, der Eisengehalt soll, als Fe_2O_3 gerechnet, 2% nicht übersteigen. Schwefel darf nur in Spuren vorhanden sein. Schädlich sind sodann Kieselsäure und organische Substanzen. Der Tonerdegehalt soll möglichst hoch sein. Der *Schmelzp.* des Tones wird durch einen Überschuß an SiO_2 über den der reinen Tonsubstanz $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ herabgesetzt. Die Flußmittel, CaO, MgO, Fe_2O_3, setzen in geringer Menge die Schwerschmelzbarkeit des kieselsäurereichen Tones herauf, während sie in größeren Mengen erniedrigend auf den *Schmelzp.* einwirken. Vorteilhaft wirkt ein höherer Kieselsäuregehalt in der Schamotte dadurch, daß ein späterer Beginn des Erweichungsintervalles eintritt (ENDELL, *Metall u. Erz* **20**, 328 [1923]). Hochwertige Bindetone müssen 95% und mehr Tonsubstanz und Magertone 50–75% Tonsubstanz aufweisen (ENDELL, *Metall u. Erz* **20**, 326 [1923]). Wichtig für die Beurteilung einer Tonsorte ist die Kenntnis der Feuerfestigkeit, die mittels SEGER-Kegels (s. Tonwaren, Bd. X, 80) geprüft wird.

Titansäure, TiO_2, wirkt erniedrigend auf den *Schmelzp.* des Tones. Eigenartig ist das Verhalten der Titansäure in der Muffelmasse im Ofen. Nach MÜHLHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **27**, 55 [1914]) wird die freie Titansäure durch diffundierende Zinkdämpfe zu Titanoxyd reduziert, das sich durch eine blaue Färbung bemerkbar macht. Je länger die Einwirkung der reduzierenden Stoffe dauert, desto intensiver wird die Blaufärbung. Gegen Ende der Destillation wird der Gasdruck des Kohlenoxydes und des Zinkdampfes geringer, und es wirken nun von außen oxydierende Gase aus den Feuergasen auf das gebildete Titanoxyd ein und führen es wieder in Titansäure über.

Das Eisen, die hauptsächlichste Verunreinigung der Muffeltone, liegt fast stets als Hydrogel vor und erhöht die Plastizität des Tones. Das Oxydul hält sich im Tone nicht, höchstens in der Verbindung mit Oxyd, als Fe_3O_4. In der Hitze bildet sich durch Dissoziation von Sauerstoff unter dem Einfluß kohliger Bestandteile der Muffelmasse oder der reduzierenden Atmosphäre das Oxydul zurück, das mit der Kieselsäure leichtflüssige Verbindungen bildet. Da die Einflüsse der Atmosphäre zu verschiedenen Zeiten der Destillationsperiode verschieden sind, so wechselt das Eisen entsprechend seine Oxydationsstufe; es kann sogar durch reduzierende Atmosphäre bis zu metallischem Fe reduziert werden.

Kalk und Magnesia setzen in geringen Mengen die verflüssigende Wirkung der Kieselsäure herab; sie sind aber in größeren Mengen als etwa 1% im Tone gefährliche Schlackenbildner und setzen so als Flußmittel den Tonschmelzpunkt herunter. Recht unangenehm ist der Kalk, wenn er von vornherein schon als Calciumdisilicat vorliegt, welches unter dem Einflusse einer gewissen Temperatur zerstäubt und zur Bildung von Rissen Anlaß gibt. Die Calcium- und Magnesiumsilicate sind allein nicht leicht zu verflüssigen, liefern aber beim Zusammentreffen mit anderen Basen leicht schmelzbare Doppelsilicate. Störend ist das Vorhandensein von Gips, da dieser in der Hitze beim Tempern der Muffel zerfällt und der Kalk meist in Nestern zurückbleibt.

Das im Ton enthaltene Alkali liegt vorwiegend als Silicat in Form von Feldspat u. s. w. vor. Da die Alkalisalze bereits bei 1200° verdampfen (NESBITT und BELL, *Metall u. Erz* **21**, 120 [1924]), so ist die Flußwirkung von Kali und Natron nicht bedeutend. Dagegen wirkt Alkali in Form von löslichen Salzen, die entweder von der Zersetzung akzessorischer Bestandteile des Tones herrühren oder durch die Verwendung ungeeigneten Anmachwassers in die Masse hineingelangen, recht ungünstig, da sie, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, mit dem verdunstenden Wasser wandern und sich an der Oberfläche der Körper in Form von Ausscheidungen absetzen und in kleinen Mengen Nester bilden. Die gebildeten Nester von Flußmitteln wirken auf die Muffelmasse nicht nur fressend, sondern auch sprengend ein, da die gebildeten Schlackennester bei Temperaturschwankungen einen von der Muffelmasse abweichenden Ausdehnungskoeffizienten zeigen. Wenn sie nicht erstarren, ist ihre Wirkung (PROSKE, *Metall u. Erz* **11**, 333 [1914]) die, daß sie allmählich fressend um sich greifen, bis die Schlacke durch Aufnahme größerer Menge Tonerde und Kieselsäure zähflüssig geworden ist und das Weiterdringen von selbst aufhört.

Einen Überblick über die wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden von Muffeltonen geben ENDELL und STEGER, Neuzeitliche Prüfung von Zinkmuffeltonen und Zinkmuffeln (*Metall u. Erz* **20**, 321 [1923]). Es werden in einem systematischen Untersuchungsgange Prüfungen auf folgende Eigenschaften der Tone bzw. Muffelmassen vorgenommen. 1. Anmachewasser, Bindetone zeigen Werte von 20–35%, magere Tone solche von 15–20%. 2. Lineare Trockenschwindung: Bindetone 3–8%, Magertone 4–5%. 3. Lineare Brennschwindung bei verschiedenen Temperaturgraden (1000–1450°). 4. Die Zerreißfestigkeit als Maß der Festigkeit von Zinkmuffelmassen im getrockneten Zustande. 5. Die Porosität der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Proben. Kurven, die die lineare Schwindung und die Porosität in *Vol.-%* von Muffeltonen in Abhängigkeit von der Brenntemperatur darstellen, bilden ein wichtiges Hilfsmittel zur Erkenntnis des Verhaltens von Tonen beim Brennen, lassen deutlich den Beginn und das Fortschreiten des Verglasungsvorganges erkennen und geben an, wie hoch die Brenntemperatur zu wählen ist, so daß ein Nachschwinden bei der Verwendung des Materiales nicht eintritt und das Material die erforderliche Dichte hat. 6. Die Erweichung unter Belastung. 7. Die Wärmeausdehnung mit Hilfe des Apparates der ATOM-STUDIENGESELLSCHAFT, bei dem der Probekörper, ein Tonzylinder, in einem Quarzrohr mit einer Heizwicklung erhitzt und an dem einen Ende festgelagert, durch sein freies Ende seine Ausdehnung mit Hebelübertragung auf einen Registrierstreifen überträgt.

Für die oberschlesische Zinkindustrie (OPPERMANN, Erfahrungen bei der Herstellung von Zinkmuffeln. Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins z. Z. in Katowice, H. 11, November **1926**, 745) kommt als Bindeton der mittelschlesische Blauton aus der Gegend von Saarau, Rauske und Järischau in Frage. In der Nachkriegszeit ist er jedoch immer mehr durch tschechischen Bindeton aus Böhmen ersetzt worden. Dieser hat den Vorteil, daß er in gleichbleibender Beschaffenheit erhältlich ist, während der erstere mit dem Abnehmen der Mächtigkeit des Lagers in seinen guten Eigenschaften abnimmt. Weiter verwendet man den etwas mageren Ton von Briesen in Mähren für den gleichen Zweck.

Als Magerungsmittel wird an Stelle von Schamotte noch sehr viel Neuroder Schieferton verwendet, der allerdings auch schon zu einem großen Teil durch böhmische Schiefertone, wie Blosdorfer, Lanaer und Rakonitzer Ton, verdrängt wird. Weiter verwendet man in neuerer Zeit, was in der Vorkriegszeit nicht der Fall war, als Schamotte auch gebrannte Blautone aus Mittelschlesien, u. zw. die holzhaltigen Obertone, welche beim Abbau des Blautones erster Qualität in großen Mengen entfallen. Auch gebrannter Briesener Ton, soweit er frei von seinem gefährlichen Begleiter, dem Schwefelkies, ist, wird zu Schamotte gebrannt. Als Magerungsmittel verwendet man in Oberschlesien vielfach auch geputzte Muffelscherben, den Bruch gebrauchter Muffeln, der von etwa anhaftenden Schlackenteilchen durch Abputzen befreit worden ist. Die Rolle eines Magerungsmittels spielt weiter bei der Muffelfabrikation in Oberschlesien auch der Koks. Es werden nur Kokssorten mit möglichst geringem Aschengehalte verwendet. Vor dem Verbrennen schützt man den Koks dadurch, daß man die Muffel mit einer Außenglasur versieht. Über die Frage der Vorteile des Kokszusatzes kann man verschiedener Ansicht sein; es stehen nämlich

seinen Vorteilen die hohen Kosten für das Mahlen desselben und der Verschleiß der Mahlapparate gegenüber.

Für die Herstellung der sauren Muffeln verwendet man in Oberschlesien noch Kaolin und Quarzschiefer. Der Kaolin ist entweder mittelschlesischer, Stephanshainer, oder tschechischer, Weidenauer, von denen man meistens den letzteren bevorzugt. Der Quarzschiefer soll möglichst hoch in Kieselsäure — 98% — und arm an Eisen sein. Man verwendet im Interesse einer leichteren Zerkleinerung Material von schiefriger Struktur, nicht den amorphen Quarzit. Nebenstehend Analysen von Tonen nach HOLTMANN, l. c. S. 51

	1	2	3	4	5
SiO_2	51,8	48,0	42,0	73,6	92,2
Al_2O_3	44,1	35,6	39,5	19,6	5,8
Fe_2O_3	1,8	0,9	1,9	1,0	0,7
CaO	—	0,3	0,4	—	—
MgO	0,5	0,15	0,1	—	—
Alkali	0,45	0,37	0,6	—	—
Glühverlust	—	11,5	12,7	11,0	—
S. K.	35	34	35	33	34

1 Gebrannter Schieferton von Neurode. 2 Plastischer Ton aus Saarau, sog. Blauton. 3 Plastischer Ton aus Briesen, Mähren. 4 Crummendorfer Rohkaolin. 5 Crummendorfer Quarzschiefer.

Analysen einiger Muffelmassen nach OPPERMANN.

	Basisch			Sauer		
	1	2	3	4	5	6
S. K.	31—32	32	32	31—32	32	31
Al_2O_3	37,18	37,37	37,78	35,50	25,42	27,03
Fe_2O_3	2,30	2,20	3,40	1,02	1,49	0,99
CaO	0,55	0,55	0,45	0,57	0,75	0,63
MgO	0,22	0,40	0,22	0,38	0,51	0,29
Alkalien	0,57	0,73	0,70	1,35	1,40	1,30
SiO_2	51,97	51,58	51,28	47,33	57,94	55,37
TiO_2	0 10	0,20	0,10	—	—	—
Glühverlust	6,96	6,86	6,42	12,60	12,49	13,85

Beispiele von Muffelmassen in Oberschlesien sind nach OPPERMANN (l. c.) und HOLTMANN (l. c.) folgende (s. auch Tafel l. c.):

	1	2	3		1	2	3
Saarauer Blauton	35	29	25	Muffelscherben	—	25	—
Briesener Ton	13	22	10	Rohkaolin	—	—	15
Neuroder Schieferton, gebrannt	43	12	23	Quarzschiefer	—	—	15
Lanaer Schieferton, gebrannt	—	12	—	Koks	9	—	12

In den Rheinisch-Westfälischen Zinkhütten werden fast ausschließlich belgische Tone zur Muffelfabrikation gebraucht.

Bindetone. Der Zentralpunkt für die Gewinnung der belgischen Tone ist Andenne, unweit Namur.

	1	2	3	4		1	2	3	4
Al_2O_3	29,53	34,78	33,0	32,26	TiO_2	—	—	—	1,84
SiO_2	57,95	49,64	50,6	49,17	Glühverlust	8,45	12,00	13,60	10,74
Fe_2O_3	1,88	1,80	1,96	2,74	Sa. Flußmittel	4,32	3,75	3,30	—
CaO	1,72	0,68	0,69	1,02	S. K. angegeben	—	33	33/34	31/32
MgO	0,36	0,41	0,2	0,41	„ „ errechnet	31	32	33	—
K_2O	—	0,41	—	1,82					

1 Fetter schwarzer Andenne-Ton, Terre grasse forte nach LIEBIG. 2 Fetter blauer Andenne-Ton, Terre grasse forte nach LIEBIG. 3 Analyse nach JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 78 [1912/13]). 4 Fetton von Dave bei Namur nach ENDELL (*Metall u. Erz* **20**, 324 [1923]).

Ton Nr. 4 ergab bei der rationellen Analyse: 96,6 Tonsubstanz, 3,4 Rückstand, vorwiegend Quarz. Anmachwasser in der formrechten Masse 35,5%, lineare Trockenschwindung 6,8%. Anfang des Erweichungsintervalles einer Mischung mit Schamotte aus halleschem Kaolin (1:1) lag bei 1320°, die bedenkliche Größe der Erweichung war bei 1410° erreicht.

Halbmagere Tone. Seit der Anwendung maschineller Hilfsmittel zur Fabrikation der Muffeln, der Muffelpresse, hat man so hochplastische Tone nicht mehr nötig wie bei der Handformerei, weshalb auch halbmagere Tone im rohen Zustande Verwendung finden können. Als solche sind besonders die in Natoye (Belgien) gefundenen, durch Eisenoxyd leicht rotgefärbten und gefleckten Tone beliebt, die sog. terres rosées und terres damassées. Durch die Verwendung von halbmageren Tonen erspart man teuren Bindeton und an gebranntem Magerton und erzielt dabei eine Heraufsetzung des Tonerdegehaltes der Muffelmasse. Ausgesprochene Halbmagertone sind nur in Belgien in Form der terres damassées zu finden, die neben einem hohen SiO_2-Gehalte auch noch eine gewisse Plastizität besitzen.

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alkali	Glühverlust
1	17,2	72,3	2,76	0,41	0,2	—	7,40
2	21,01	68,38	3,34	0,22	0,19	0,48	7,10

1 Nach JURETZKA, *Metall u. Erz* **10**, 78 [1912/13]. 2 Nach Angaben einer rheinischen Zinkhütte.

Magertone. Es können sämtliche Tonsorten zu Schamotte gebrannt und als Magerungsmittel verwendet werden. Da aber Bindetone an sich zu teuer sind, um sie zu Brennzwecken zu verwenden, und Tone, die vor Verwendung zur Herstellung von Muffelmasse gebrannt werden sollen, keine Plastizität und kein Bindevermögen zu besitzen brauchen, so benutzt man hierfür zweckmäßig Schieferton oder Tonschiefer. Da solches Material in Westdeutschland in geeigneter Qualität nicht oder nur wenig zur Verfügung steht, so verwendet man dort sog. Magertone und belgische Schamotte von Andenne.

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alkali	Glühverlust	S.K.
1	19,49	71,79	0,85	—	0,06	0,85	7,47	—
2	14,0	84,5	0,42	0,68	0,3	—	0,40	31/32

1 Magerton von Namur nach LIEBIG. 2 Belgische Schamotte nach JURETZKA, *Metall u. Erz* **10**, 78 [1912/13].

MÜHLHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **32**, 15 [1919]) macht über die terre maigre, Handelsmarke „Matagne", folgende Angaben: 17,15% Al_2O_3, 1,97% Fe_2O_3, 73,52% SiO_2, 0,02% K_2O, 0,05% Na_2O, 7,30% Glühverlust. *Schmelzp.*: S. K. 29. Rationelle Analyse: 42,03% Tonsubstanz, 57,05% Quarz, 0,92% Feldspat. Siebanalyse Rückstand bis über Sieb N. 60: 0,02%, N. 120: 0,09%, N. 900: 2,70% N. 5000: 12,82%. Anmachwasser der formrechten Masse 20%. Lineare Trockenschwindung 7%.

Was die deutschen Tone anbelangt, so sind diese, wie schon angegeben, nur wenig in der rheinischen Zinkindustrie in Anwendung. Als Bindeton für die Muffelfabrikation kommt der Fetton von Klärlich aus dem Neuwieder Becken, linksrheinisch, in Frage. Er ist auch praktisch in der Zinkindustrie verwendet worden und hat sich dort sehr gut bewährt. Seine Verwendungsmöglichkeit hängt aber von seinem Preise im Verhältnis zu den Preisen der belgischen Tone ab. Der bekannte hochwertige Klingenberger Ton, den ENDELL (*Metall u. Erz* **20**, 324 [1923]) einer ausführlichen Untersuchung unterzogen hat, erscheint als guter Bindeton, ist aber infolge seiner ungünstigen Zahl über den Beginn des Erweichungsintervalles, Mischung mit Schamotte aus halleschem Ton 1:1 bei 1260°, und über die bedenkliche Größe bei der Erweichung bei 1400° für die jetzt gebräuchlichen großen Muffeln nicht brauchbar. Über die Verwendung deutscher halbmagerer Tone, die im rohen Zustande in der rheinischen Zinkindustrie verwendet werden können, ist nichts bekanntgeworden. Es kämen wohl auch für diesen Zweck nur sehr wenig deutsche Tone in Frage. Ein dem belgischen Magerton gleichwertiges deutsches Material gibt es nicht. Einen gewissen Ersatz für ihn könnten bei günstigen Preisverhältnissen der Satzveyer Klebesand und der Großalmeroder Hafenton bilden (Untersuchung von ENDELL, *Metall u. Erz* **20**, 324 [1923]). HOLTMANN gibt über die Verwendung von deutschen Tonen an, daß in der letzten Zeit auch einige deutsche Tone in der rheinischen Zinkindustrie Anwendung finden und daß hierbei hauptsächlich die Tone aus dem Westerwalde, Siershahn, Wierges, aus der Eifel, Satzvey und vom Odenwalde, Klingenberg, in Frage kommen, daß sie aber meist mit belgischen Tonen zusammen verarbeitet werden.

Beispiele von Muffelmischungen im Rheinlande zeigt nach HOLTMANN (l. c.) nebenstehende Tabelle.

	1	2	3	4
Deutscher Bindeton	—	—	25	10
Belgischer „	30	40	—	15
Belgischer Magerton	30	10	25	25
Deutscher „ gebrannt .	—	—	—	15
Belgischer „ „ .	30	40	35	20
Koks	10	10	15	15

Die belgische Zinkindustrie verwendet die schon behandelten belgischen Tone, während Frankreich, das ähnliche Tonvorkommen wie Belgien besitzt, diese in ihrer Zinkindustrie verwendet.

Der Hauptton der Zinkindustrie der Vereinigten Staaten ist der St.-Louis-Ton (MÜHLHÄUSER, *Ztschr. angew. Chem.* **16**, 148 [1903]), der in Missouri in der Nähe von St. Louis gewonnen wird. Nachfolgend einige Analysen der in U. S. A. für die Muffelfabrikation verwendeten Tone nach H. O. HOFMANN (l. c.).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al_2O_3	31,72	23,26	31,52	35,02	38,14	38,66	35,90	39,24	39,58
SiO_2	51,21	59,68	50,80	50,02	47,83	44,20	46,10	43,41	45,20
MgO	0,23	0,42	–	0,46	0,17	–	–	–	0,24
CaO	0,36	0,65	–	0,70	Spur	–	–	0,20	0,33
Fe_2O_3	0,75	3,24	1,92	2,76	1,31	0,74	1,10	0,46	1,31
K_2O	0,48	0,54	0,40	0,06	0,49	0,28	0,28	0,89	0,34
Na_2O	0,45	0,79	–	0,17	0,52	0,18	0,16	–	–
TiO_2	–	–	1,50	–	5,90	1,20	1,30	1,60	–
H_2O	14,13	12,94	13,80	12,51	13,80	14,55	14,30	14,90	13,18
S. K.	31/32	22/33	–	–	34/35	35	–	–	33/34

1 Golden, Colo. 2 St. Louis, Mo. 3 Cheltenham, Mo. 4 St. Louis, Mo. 5 Mt. Savage, Mid. 6 Sayreville, N. J. 7 Woodbridge, N. J. 8 South Amboy, N. J. 9 Cleardield, Pa.

	1	2	3
Bindeton	46	40	36
Schamotte . . .	48	50	54
Koks	6	10	10

Einige Muffelmischungen in Raumteilen der U. S. A. gibt nebenstehende Tabelle nach H. O. HOFMAN an.

Herstellung der Muffelmasse und der Gefäße. Die chemisch und thermisch untersuchten Tone werden entweder an der Luft oder auf besonderen Trockenvorrichtungen bei höchstens 300° getrocknet und in Stücke von Faustgröße zerschlagen. Die ausgesuchten tadellosen Stücke werden abgemessen oder abgewogen und gelangen dann entweder von Hand oder mechanisch zu den Zerkleinerungsmaschinen, die zum Teil auch zum Mischen dienen. Der Mischung gibt man 10–15% Wasser zu; der Wasserzusatz kann umso geringer sein, je mehr Magerungsmittel die Mischung enthält. Bindetone werden bis 2 *mm* (Briesener Ton muß unter 1 *mm* gemahlen werden), Schamotte bis 4 *mm*, Koks unter 1 *mm* gemahlen. Als Zerkleinerungsvorrichtungen sind meistens Kollergänge der verschiedensten Konstruktionen sowie Kugelmühlen und Schleudermühlen in Verwendung. Nach F. JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 81 [1912/13]) verfährt man beim Gattieren der Mischung derart, daß die Masse für etwa 30–40 Muffeln vor dem Kollergang geschichtet wird, wobei der feingemahlene Koks obenauf liegt. Die Aufgabe auf den Kollergang erfolgt dann in möglichst gleichem Mischungsverhältnis. Als geeignete Sieblochung hat sich die alternierende Bespannung von 2 und 3 *mm* bewährt. Das gemahlene und gemischte Gut gelangt durch ein Becherwerk in ein Silo, von wo es einem Knetfaß, Tonschneider, Petrin, zugeleitet wird, wobei gleichzeitig die erforderliche Wassermenge zufließt. Die aus dem Tonschneider austretenden und von selbst abbrechenden Ballen werden mittels eines Transportbandes Maukräumen zugeführt, wo sie dicht nebeneinander aufgestapelt werden. Hier lagern die Ballen 3–4 Wochen, wobei das Wasser Gelegenheit findet, die Masse völlig gleichmäßig zu durchziehen und bis zum Kern des einzelnen Tonkornes durchzudringen. Die Ballen werden von hier dann gewöhnlich mittels einer mechanischen Transportvorrichtung zu einem zweiten Tonschneider gebracht, wo die gemaukte Masse noch zweimal durchgearbeitet wird, um dann in den Muffelpreßraum zunächst zu einem Ballenkneter oder einer Ballenschlagmaschine zu gelangen. Diese Maschinen pressen bzw. schlagen die Muffelmasse zu zylinderförmigen Ballen vom Durchmesser des Preßzylinders der Muffelpresse. Da bei der Ballenschlagmaschine Schichtenbildung und Lufteinschlüsse nicht zu vermeiden sind, die beim Pressen zu fehlerhaften Muffeln führen können, sind

Ballenknetmaschinen vorzuziehen, die 25—30 Ballen/*h* zu kneten in der Lage sind und keine besondere Bedienung erfordern. Die auf die eine oder andere Weise hergestellten Ballen werden in den Preßzylinder der hydraulischen Muffelpresse der MASCHINENBAUANSTALT C. MEHLER, Aachen, gebracht, wo die Masse einem Druck von etwa 200 *Atm.* ausgesetzt wird. Das Auspressen erfolgt aus einem Mundstück (Matrize), das die äußere Form, und über einen Dorn (Patrize), der die innere Form der Muffel hat, bei etwa 120 *Atm.* (Abbildung der Presse bei Liebig, l. c.). Eine Presse leistet 25—30 Muffeln in der Stunde. Die großen schlesischen Muffeln werden nur durch Handformen hergestellt. Näheres darüber s. A. RZEHULKA (*Berg-Hütten Rundsch.* **3**, 217 [1907]), ferner R. G. M. Liebig (l. c. 345).

Die gepreßte Muffel hat etwa 15—16% Wassergehalt und wiegt bei einer Länge von 1800 *mm* 100—110 *kg*. Das Trocknen muß sehr allmählich erfolgen, da sonst Verwerfen und Rissebildung eintritt. Es geschieht in der Weise, daß die gepreßten Muffeln in einer Kammer neben dem Preßraum bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8 Tage stehen bleiben. Hierbei verlieren sie etwa 8—10% Wasser und werden lederhart. In diesem Zustande werden sie mittels eines Trageisens in die eigentlichen Trockenkammern gebracht. Die Heizung der Kammern erfolgt meistens mit Dampf durch Rippenrohre und wird so eingestellt, daß die Temperatur in den ersten 14 Tagen täglich um je 1° gesteigert wird, bis diese schließlich etwa 30° erreicht hat. Die feuchte Luft wird durch Abzugschächte an der Decke der Kammer entfernt. Die Temperatur von 30° wird etwa 5—6 Tage gehalten und dann täglich um 2° gesteigert, bis nach weiteren 10—14 Tagen etwa 50° erreicht sind. Nach F. JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 79 [1912/13] und **12**, 94 [1915]) zeigen die Wassergehalte und die Schwindung bei einer 1800 *mm* langen rheinischen Muffel folgende Durchschnittswerte zahlreicher Beobachtungen:

Nach Tagen	Wassergehalt	Schwindung *mm*	Nach Tagen	Wassergehalt	Schwindung *mm*
0	16,5	–	38	3,9	66
16	4,8	36	42	2,5	68
21	4,5	45	60	2,5	73
28	4,0	62	90	1,5	73

Nach dem Trocknen werden die Muffeln vielfach innen und außen mit einer Glasurmasse bestrichen, die gewöhnlich aus 10—20 Tl. Soda, 40—50 Tl. Glaspulver oder Hochofenschlacke und 40—50 Tl. Lehm besteht. Die gepulverten Materialien werden zu einem dünnen Brei angerührt, mit dem die in den heißen Kammern stehenden Muffeln zweimal innen und außen gestrichen werden. Das Glasieren der Muffeln hat den Zweck, den Koks in der Masse gegen Ausbrennen zu schützen und die Porosität der Muffel zu verringern, wodurch in der ersten Zeit die Aufnahme von Zink und Schlacken durch den Scherben vermindert wird.

Bevor die Muffel in den Destillationsofen eingesetzt werden kann, muß sie in besonderen Öfen, den Temperöfen, gebrannt werden. Durch das Brennen (Tempern, Verglühen) werden die Reste des freien Wassers und das Hydratwasser entfernt; infolgedessen genügt eine Temperatur von 900° vollständig. Ein Brennen bei höherer Temperatur kann ein Schwinden des Bindetons veranlassen, wodurch Spannungen entstehen, die bei plötzlichem Temperaturwechsel, z. B. beim Herausnehmen aus dem Temperofen und beim Einsetzen in den Zinkofen, zu Rißbildung führen. Nach MÜHLHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **16**, 151 [1903]) beträgt bei einer getrockneten Muffelmasse, die Ton und Schamotte im Verhältnis von 44:56 enthält, beim Tempern

bei	900°	5,4%	Glühverlust	und	0,5%	Schwindung
„	1000°	5,5%	„	„	0,6%	„
„	1100°	5,9%	„	„	1,2%	„
„	1200°	6,0%	„	„	1,3%	„
„	1300°	5,8%	„	„	2,4%	„

Bei den schlesischen Öfen waren die Temperöfen in die Destillieröfen eingebaut und wurden mit deren Abgasen geheizt. Heute werden besondere, in der

Nähe der Zinköfen erbaute Temperöfen benutzt, die entweder Planrost-, Halbgas- oder Gasfeuerung haben. Man verwendet heute allgemein Öfen, bei denen die Gase von oben in den Brennraum eintreten und diesen unten verlassen, nicht solche, bei denen die Flammenführung von unten nach oben gerichtet ist (Abb. 209). Auf diese Weise vermeidet man es, daß die eingesetzten Muffeln mit Stichflammen in Berührung kommen. Das Brennen dauert etwa 15^h und erfolgt in der Weise, daß sehr vorsichtig angeheizt und nach etwa 4^h dunkle Rotglut erreicht wird: nach weiteren 4^h wird die Temperatur auf helle Rotglut gebracht, und auf dieser Temperatur wird der Ofen gehalten, bis nach etwa 7^h die Muffeln in den Destillierofen eingesetzt werden können. Das Muffelsetzen muß sehr schnell erfolgen, da bei zu großer Abkühlung auf dem Wege vom Temperofen zum Destillierofen Rissebildung eintritt. Die aus dem Temperofen entnommene Muffel hat eine Temperatur von 900°; auf dem Transport kühlt sie sich auf etwa 800° ab und gelangt nun in den 1000—1100° heißen Zinkofen; sie hat also eine plötzliche Temperatursteigerung von etwa 200—300° auszuhalten. Die Muffel hat nach dem Tempern, also wenn sie in den Zinkofen eingesetzt ist, die größte Porosität, die nach MÜHLHÄUSER (l. c. S. 277) 28 bis 29 *Vol.-%* beträgt. Bei 1210° geht sie auf 24,5 *Vol.-%* und bei 1309° auf 17,7 *Vol.-%* zurück. Nach F. JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 83 [1912/13]) dauert das Garbrennen im Zinkofen, d. h. das Schwinden und Fritten der Tone zu dichten Scherben, mindestens 4 Tage. Die im Anfang vorhandene Porosität der Muffel wird durch das obenerwähnte Glasieren erfolgreich vermindert, wenn die Glasur im Zinkofen nach etwa 5^h völlig geschmolzen ist und die Muffel sich innen und außen mit einer Haut überzogen hat. Über die Vorgänge beim Tempern der Zinkmuffeln und die dabei einzuhaltenden Temperaturen vgl. O. MÜHLHÄUSER (*Metall u. Erz* **15**, 202 [1918]).

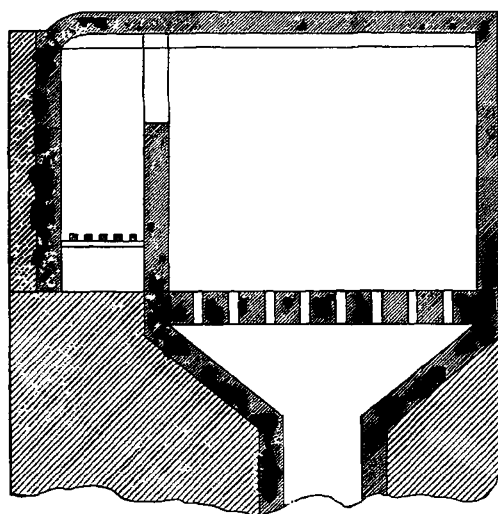


Abb. 209. Temperofen für Muffeln mit absteigender Flamme.

Die Substanz der Muffelmasse macht während des Betriebes infolge der Einwirkung von Wärme, Schlacke, Zinkdämpfen, CO und CO_2 eine teilweise Umwandlung durch. So verwandelt sich die Tonerde in Zinkaluminat, $ZnAl_2O_4$ (Spinell), wobei die freigewordene Kieselsäure als Tridymit auftritt oder sich mit Zink zu künstlichem Willemit vereinigt. Die Spinellbildung macht sich durch Blaufärbung des Scherbens bemerkbar. Näheres s. O. PROSKE, Studien über die Einwirkung von Schlacken und Dämpfen auf Muffelmassen des Zinkhüttenbetriebes und Untersuchungen über die Aufnahmefähigkeit des Tones an Zinkoxyd. Dissertation Berlin. Halle 1914, und O. MÜHLHÄUSER (*Ztschr. angew. Chem.* **16**, 16 [1903]).

Die Lebensdauer der schlesischen Muffel ist etwa 30—40 Tage, der rheinischen etwa 15—30 Tage. Die Ursachen der Zerstörung sind mechanischer und chemischer Art. Der Einfluß der Beschickung auf die Muffelwandungen wurde oben schon erörtert, wo auch die aufsaugende Wirkung der Lösche für Schlacken erwähnt wurde. In mehrreihigen Öfen kann die Zerstörung einer sonst guten Muffel in ganz kurzer Zeit dadurch hervorgerufen werden, daß Schlacke aus einer beschädigten oberen Muffel auf die darunterliegende auftropft, wodurch diese an der Auftropfstelle sehr schnell durchlöchert wird.

Die kurze Lebensdauer der Retorten und der dadurch bedingte erhöhte Zinkverlust haben eine Reihe von Vorschlägen zur Haltbarmachung der Muffeln veranlaßt, deren keiner aber zum Ziele geführt hat.

An Formen der Destilliergefäße unterscheidet man Röhren von rundem und elliptischem Querschnitt, die meist in Belgien und Amerika verwendet werden, rheinische Retorten, auch Muffeln genannt, mit ovalem Querschnitt und stärkerem Boden, die heute die weiteste Verbreitung gefunden hat, und die schlesische Muffel mit unten rechteckigem, oben rundem Querschnitt, die aber heute durch die rheinische Muffel so gut wie vollständig verdrängt ist. Abb. 210 zeigt einige gebräuchliche Formen. Die Längen der Röhren schwanken zwischen 1,2 – 1,5 *m*, die der Retorten von 1,25 – 1,8 *m*, die der schlesischen Muffeln von 1,3 – 1,7 *m*.

Die Herstellung der Vorlagen, in denen aus dem aus den Muffeln tretenden Metalldampf-Gas-Gemische flüssiges Zink verdichtet wird, geschieht meistens von Hand. Man unterscheidet feste und abnehmbare Vorlagen. Die ersteren bleiben dauernd an der Muffel und erfordern geübte Arbeiter, weil das Laden der Muffel durch die Vorlagen hindurch mit schmalen Kellen erfolgen muß; die letzteren werden bei jedem Manöver (Chargieren) am Ofen abgenommen, wodurch das Laden der Muffel infolge des völlig freiliegenden Querschnittes der Muffel auch von weniger geschulten Arbeitern vorgenommen werden kann. Die Herstellung erfolgt aus gewöhnlichem Töpferton, der auch mit

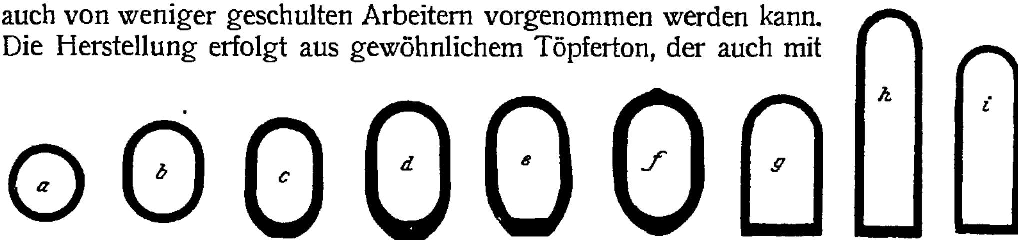


Abb. 210. Profile von Röhren (*a*, *b*), Retorten (*c*, *d*, *e*, *f*) und Muffeln (*g*, *h*, *i*).

Lehm und Letten gemischt sein kann und gewöhnlich einen Zusatz von ungeputzten Muffelscherben oder minderwertiger Schamotte erhält. Damit die Masse recht plastisch wird, macht man sie mit etwa 22—24% Wasser an. Die Vorlagen mit viereckigem oder ähnlichem Querschnitt werden dadurch hergestellt, daß man etwa 15 *mm* dicke Tonblätter von der Länge und dem Umfange der Vorlage um Holzmodelle legt und die Naht durch Aufeinanderkneten der angefeuchteten Ränder bildet. Ist die Masse etwas erhärtet, so kann das Holzmodell herausgezogen werden. Die mit Bauch versehenen Vorlagen werden ebenso hergestellt; nur muß das Modell aus 2 oder 3 Teilen bestehen, damit es aus der Vorlage herausgezogen werden kann. Die abnehmbaren Vorlagen und die Vorlagen von der Form konischer Röhren werden dadurch hergestellt, daß in die Masse, die sich in einer Blechform von den äußeren Abmessungen der Vorlage befindet, ein Dorn eingetrieben wird, der die inneren Abmessungen der Vorlage aufweist. Solche Vorlagen können auch auf maschinelle Weise hergestellt werden.

Die Kondensation der Zinkdämpfe. Die durch die Reduktion des Zinkoxydes in der Muffel entstehenden Zinkdämpfe treten aus dieser aus und werden in einer Kondensationsanlage, die aus Vorlagen und Vorstecktute besteht, kondensiert. Neben flüssigem Zink, das entsteht, bildet sich auch noch sog. Zinkstaub, ein Staub, der durch einfache Erhitzung auf und über den *Schmelzp.* nicht schmilzt. LODIN (l. c., S. 668) gibt das mikroskopische Bild des Zinkstaubes als eine Summe metallischer Kugeln an, die mit Spuren von Zinkoxyd besetzt sind, die das Zusammenschmelzen der Zinkkugeln zu verhindern scheinen. Nach den Erfahrungen im Ofenbetrieb wird man aber sagen dürfen, daß chemische Einflüsse, wie eine leichte Oxydation der Zinkdämpfe bei der Bildung von Zinkstaub, nur eine unerhebliche Rolle spielen, daß es vielmehr physikalische Bedingungen sind, die seine

Entstehung begünstigen oder vermindern. Die Beobachtungen, die man im praktischen Ofenbetrieb macht, lehren, daß die Zinkdämpfe langsam abgekühlt werden müssen, wenn sie sich verflüssigen sollen, daß dagegen bei schroffer Abkühlung bis herab auf den *Schmelzp.* des Zinks größtenteils Zinkstaub entsteht. Es müssen also die Zinkdämpfe allmählich von der Muffeltemperatur auf die Temperatur des noch gut vergießbaren Zinks — etwa 500° — heruntergebracht werden. Es muß dementsprechend die Vorlage an der einen, dem Destillationsgefäß zugewandten

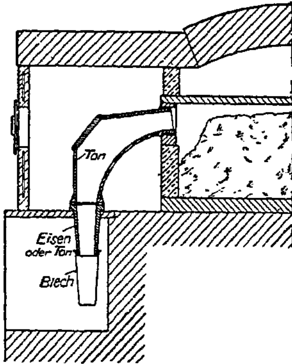


Abb. 211. Tropfvorlage der schlesischen Öfen.

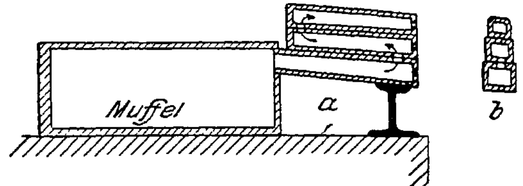


Abb. 214. DAGNERsche Vorlage eines schlesischen Ofens.

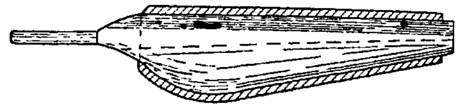


Abb. 215. Bauchvorlage mit Holzform für rheinische Öfen.

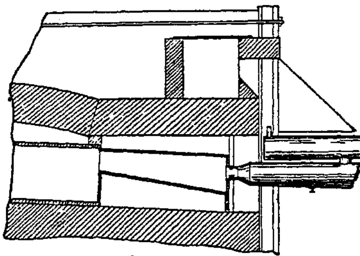


Abb. 212. Gewöhnliche Vorlage mit Doppelballon und Abzughaube eines schlesischen Ofens.

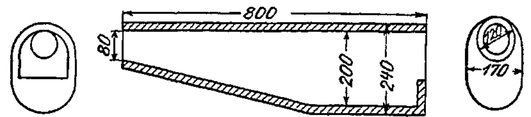


Abb. 216. Abnehmbare Vorlage rheinischer Öfen.

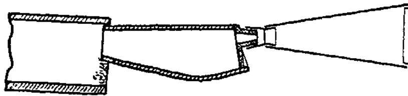


Abb. 213. Vorlage mit Tippe zum Ansetzen der Allonge.

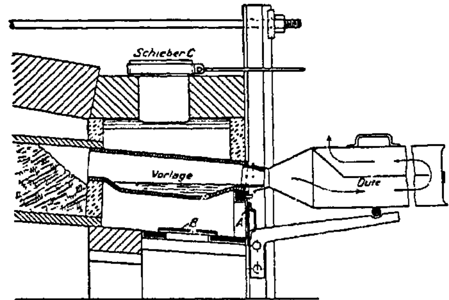


Abb. 217. Kapelle mit Vorlage und angesetzter Allonge.

Mündung höher erhitzt werden als an der anderen. Die Temperaturen an der Ein- und Austrittsstelle der Muffelgase müssen sich so gegeneinander verschieben lassen, daß die Zinkdämpfe bei ihrer Kondensation nicht zu hohe Temperatur besitzen, die eine Staubbildung veranlaßt, ebenso wie sie nicht zu plötzlich abgekühlt werden dürfen, wodurch, wie gesagt, ebenfalls Staubbildung veranlaßt wird. Aus theoretischen Betrachtungen, wie sie z. B. ROITZHEIM (*Metall u. Erz* 7, 610 [1910]; s. o. S. 607) in seiner Kritik der gebräuchlichen Vorlagen der Zinköfen bringt, ergibt sich: 1. Die Verflüssigung der Zinkdämpfe ist bedingt durch eine Temperatur der Vorlage über dem *Schmelzp.* des Zinks. 2. Die Abkühlung der Dämpfe muß ein allmählicher Übergang sein von der hohen Temperatur, die sie beim Eintritt in die Vorlage haben, herunter auf die Temperatur des flüssigen Zinks. Ist die Abkühlung plötzlich, so entsteht erfahrungsgemäß, trotzdem die Vorlage die Tempe-

ratur des flüssigen Zinks hat, vorzugsweise Zinkstaub. 3. Die Verdünnung der Zinkdämpfe durch *CO* bei der Herstellung von Zink im Muffelofen macht, was die Kondensation betrifft, keine Schwierigkeiten. Das *CO* scheint einen gewissen Einfluß auf die Struktur des Zinks zu haben. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die verschiedenen gebräuchlichen Kondensationseinrichtungen für das Zink bei den verschiedenen Zinkdestillationsöfen. Abb. 211 zeigt die alte Tropfvorlage der schlesischen Öfen. Abb. 212 eine gewöhnliche Vorlage mit Doppelballon und Abzugshaube eines schlesischen Ofens. Abb. 214 die DAGNERsche Vorlage eines schlesischen Ofens. Abb. 215 eine ausgebauchte abnehmbare Vorlage. Abb. 216 eine abnehmbare Vorlage eines rheinischen Ofens. Abb. 213 eine Vorlage mit Tippen der Vorstecktute, Allonge. Abb. 217 eine Kapelle mit fester Vorlage und angesetzter Vorstecktute eines rheinischen Ofens. Die letzte Abbildung zeigt die Vorlage eines modernen rheinischen Ofens. Die Vorlage liegt in einer Nische, dem Fenster oder der Koppel oder der Kapelle, und geht mit dem einen Ende ungefähr 50 *mm* in die Muffel hinein; das äußere Ende ruht auf einer eisernen Brücke. Über dieser, um den Hals der Vorlage herum, ist das Fenster mit Tonballen leicht, aber dicht vermauert. An der Brücke ist ein Blech, *A*, abnehmbar aufgehängt, das die unter der Brücke verbleibende Öffnung des Fensters verschließt. *B* ist eine durch eine Platte abzudeckende Öffnung. Bei *C*, der höchsten Stelle des Fensters, ist ein Schieber angebracht, der ermöglicht, die Öffnung unter ihm abzuschließen oder freizugeben. Im letzteren Falle wird die Verbindung des Fensters mit auf das Dach des Hüttengebäudes hinausgehenden Abzugrohren oder mit der Exhaustorleitung hergestellt. Diese Einrichtungen sind für die Temperaturregelung der Vorlage sehr wichtig. Diese erfolgt in folgender Weise: Wird das Vorhängeblech *A* entfernt, so kühlt die Vorlage vorn ab, wird auch der Deckel bei *B* weggenommen, so entsteht eine Luftzirkulation von *B* nach *A*, also eine starke Kühlung der Vorlage. Eine scharfe Ventilation des ganzen Fensters aber wird durch das Öffnen des Schiebers bei *C* hervorgerufen. Die Einrichtung des Fensters ist also so, daß, abgesehen von der Temperaturabstimmung der Vorlage, eine Ableitung nur der überflüssigen Wärme möglich ist, der Wärme nämlich, die die Temperatur der Vorlage auf eine für die möglichst vollständige Kondensation der Zinkdämpfe ungünstige Höhe steigern würde. Aber auch ein die Staubbildung veranlassendes Unterschreiten der Temperatur soll sie verhindern. In dieser Beziehung ist das Fenster als Hilfsmittel für die Kondensation der Zinkdämpfe eines der wichtigsten Teile unserer Zinköfen.

Die festen Vorlagen werden gewöhnlich ungebrannt, aber gut getrocknet (wenigstens 8—14 Tage lang) an die Muffel angesetzt; die abnehmbaren Vorlagen brennt man vorher, weil sie durch das häufige Abnehmen und Ansetzen mechanisch stark beansprucht werden, was eine getrocknete Vorlage nicht aushalten würde. Das Brennen geschieht gewöhnlich in den Muffeltemperöfen.

Bei den Vorlagen, die sich nach außen nicht genügend verjüngen, werden, wie in Abb. 213, sog. Tippen, d. h. Gußplatten mit konischem Rohransatz, die von der hinteren Seite her mit Lehm belegt werden, vorgesetzt. Die Austrittsöffnung der Vorlage für die Muffelgase sowie die Verbindungsöffnungen von Muffel und Vorlage werden durch „Spuren" mit dünnen Eisenstangen von sich ansetzenden festen Stoffen befreit. Auf den konischen Rohransatz wird der Ballon (Allonge, Tute, Düte), das sind Eisenblechgefäße, in denen sich die in der Vorlage nichtkondensierten Zinkdämpfe als Zinkstaub niederschlagen, aufgeschoben. Die abnehmbaren Vorlagen verjüngen sich so weit, daß die Ballons direkt an die Vorlage angesetzt werden können. In der Abb. 217 wird die gewöhnliche Form der Allongen wiedergegeben sowie ihre Anordnung. Andere Formen sind in großer Menge konstruiert und patentiert worden. Vor dem Gebrauch werden die Vorlagen gewöhnlich innen mit einem Überzug von Kalkmilch versehen, damit sich später die zinkischen Ansätze leichter entfernen lassen.

Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, die im wesentlichen aus Kohlenoxyd bestehenden Muffelgase, die aus Vorlagen und Allongen austreten, zu sammeln und nutzbar zu machen. In die Praxis hat sich aber bisher keiner einführen können, weil die Explosionsgefahr infolge der Möglichkeit vieler Undichtigkeiten, durch welche Luft angesaugt werden kann, so groß ist.

Die Destillationsöfen. In den beiden Gegenden, Oberschlesien und Belgien, in denen Zink zuerst hüttenmännisch im großen dargestellt wurde, haben sich die Destillationsöfen und die in ihnen verwendeten Destillationsgefäße unabhängig voneinander infolge der verschiedenen lokalen Verhältnisse ganz verschieden entwickelt. Die oberschlesischen Werke verarbeiteten zuerst ausschließlich Galmei, also ein leicht reduzierbares, aber dabei an Zink verhältnismäßig armes Material. Die Kohle, die zur Verfügung stand, war verhältnismäßig kurzflammig, so daß sie, auf Rosten verbrannt, nicht sehr große Ofenräume gleichmäßig beheizen konnte. Die zunächst verwendeten Tone waren nicht ganz hervorragend. Und so kam es denn, daß die schlesischen Öfen mit großen Muffeln ausgestattet wurden, die möglichst viel des leicht reduzierbaren Materiales fassen mußten, um im Laufe der 24^h Destillationszeit auf jede Muffel möglichst viel Zink auszubringen. Die Muffeln konnten infolge ihres Gewichtes und der nicht großen Feuerbeständigkeit ihres Materiales nicht freitragend in den Ofen eingebaut werden, sondern wurden auf einen Unterbau gesetzt. Die Kohle ihrerseits gestattete nicht den Bau von hohen Öfen, so daß der Ofen nur eine Reihe von Muffeln erhalten konnte. Ganz anders lagen die Verhältnisse in Belgien. Hier kam die Verarbeitung reicher gerösteter Zinkblende, deren Reduktion schwieriger als die des Zinkoxydes aus Galmei ist, in Frage; eine langflammige Kohle stand zur Verfügung, die zur Beheizung eines hohen Ofens geeignet war, und ein ganz vorzüglicher Ton war leicht zu erhalten. Man baute mehretagige Öfen mit kleinen Retorten, die freitragend in den Ofen eingebaut wurden.

Die Entwicklung der Feuerungen und der durch die Abnahme des Galmeis erforderliche Übergang zur Verarbeitung des aus Zinkblende erzeugten Zinkoxydes verschoben die Verhältnisse in den Zinkindustriegegenden. Die Einführung der Gasfeuerung brachte es mit sich, daß man auch mit kurzflammiger Kohle große Öfen zu beheizen in der Lage war und mehretagige Öfen verwenden konnte. Dadurch sowie durch die Verbesserungen in den Ausgangsmaterialien für die Muffelfabrikation und in der Herstellung der Muffel wurde die Verwendung von mehreren Reihen freitragender Gefäße übereinander ermöglicht. Man ging dazu über, den Ofen mit 3 Reihen Muffeln übereinander auszustatten, die größer waren als die belgischen Röhren und kleiner als die schlesischen Muffeln.

Man hat also 3 Arten von Öfen, die schlesischen Öfen, mit einer Reihe großer Muffeln — Inhalt 100 *kg* — auf einer festen Unterlage, die belgischen Öfen, mit einer größeren Zahl von Reihen kleiner Röhren — Inhalt 25—30 *kg* — freitragend übereinander und die aus den genannten beiden Arten von Öfen hervorgegangenen rheinisch-westfälischen Öfen mit 3 Reihen Muffeln mittlerer Größe von 40 *kg* Inhalt. Die schlesischen Öfen sind heute wohl nur noch in einer Anlage in Anwendung. Die belgischen Öfen findet man in etwas abgeänderter Form fast ausschließlich in den Vereinigten Staaten. Dagegen wendet man die rheinischen Öfen jetzt in Deutschland, in Polen, Oberschlesien und Belgien ganz allgemein an.

Der Kärtner-Ofen, dessen Gefäße stehende Röhren sind, der englische Ofen, in dem Tiegel als Destillationsgefäße benutzt werden, sind Öfen, die der Vergangenheit angehören, und sollen hier nur erwähnt werden. Die schlesischen Öfen werden heute nicht mehr gebaut, und so kann auch bezüglich dieser auf die entsprechende Literatur, z. B. SCHNABEL, verwiesen werden.

In dem Destillationsofen soll eine dem Prozeß entsprechend hohe Temperatur von 1300—1500° erzeugt werden. Die Muffeln sollen in dem Ofen so gelagert werden, daß sie möglichst weitgehend von den Heizgasen umspült werden und

dadurch eine möglichst gleichmäßige Beheizung erfahren, damit man eine möglichst hohe Haltbarkeit derselben erzielt. Die Zahl der eingebauten Muffeln soll möglichst groß sein, damit der Brennstoff möglichst weitgehend ausgenutzt wird. Dieses Ziel wird am besten durch die Verwendung von Gasheizung erreicht, und dementsprechend verwendet man bei den Zinkdestillationsöfen jetzt allgemein Gasheizung. Der Ofen besteht daher aus 2 Teilen, einem Oberofen, der als Verbrennungsraum dient und die zu erhitzenden Destillationsgefäße enthält, und einem Unterofen, der die Zuführung von Heizgas und Verbrennungsluft sowie die Einrichtungen für die Vorwärmung von Luft oder von Luft und Gas enthält.

Der Oberofen liegt auf der Hüttensohle und besteht aus dem rechteckigen Verbrennungsraum, der durch das Gewölbe, die Kappe, nach oben und das Gesäß, eine nach beiden Längsseiten des Ofens geneigte Auflagefläche, nach unten abgeschlossen ist. Der Ofen ist in seinen Teilen zur Längsachse symmetrisch gebaut. Die Längsseiten sind durch vertikale Wände, die senkrecht zur Längsachse stehen, die sog. Grenzsteine, in sog. Fenster unterteilt, die immer je 2 Muffeln nebeneinander in mehreren Reihen übereinander aufnehmen. Diese Fenster sind nach vorn parallel zur Längsachse der Muffeln verlängert, so daß Nischen, Koppeln entstehen, die die Vorlagen in entsprechenden Reihen übereinander, immer je 2 zu 2 Muffeln gehörig, aufnehmen. Die Fenster selbst sind der Höhe nach durch horizontale Scheidewände, die Etagen- oder Nischenplatten, in Reihen oder Etagen untergeteilt.

Der Unterofen, der unter der Hüttensohle liegt, besteht aus einem dem Oberofen als Unterlage dienenden, gemauerten Massiv, das die Kanäle für Luft, Gas, Abgas, die Vorwärmer für Luft und Gas sowie die Taschen für die Aufnahme der Destillationsrückstände, der Räumasche, enthält. Aus dem Oberofen gehen Kanäle nach dem Unterofen, die die Abgase aus dem ersteren zu dem letzteren führen, und umgekehrt leiten Kanäle die Heizgase und die Verbrennungluft aus dem Unterofen in den Oberofen.

Die Muffeln liegen in mehreren Reihen und zu je 2 Stück in einem Fenster nebeneinander auf beiden Längsseiten des Ofens mit der Längsachse senkrecht zu derjenigen in dem Ofen. Auf jeder Längsseite liegen je 6 bis 24 solcher Fenster mit mehreren Reihen Muffeln, 3 gewöhnlich beim rheinischen Ofen, bis zu 8 bei den belgischen Öfen, übereinander. Die Muffeln liegen nicht horizontal, sondern etwas geneigt im Ofen, derart, daß das geschlossene, im Innern des Ofens liegende Ende der Muffel etwas höher als das aus dem Ofen herausragende Ende der Muffel liegt.

Die beiden Arten Destillationsöfen, der rheinische und belgische, unterscheiden sich außer durch die Größe der Muffeln und die Anzahl ihrer Reihen übereinander noch durch die Art der Unterbringung der Vorlagen. Beim rheinischen Ofen liegen sie in den tiefen verschließbaren Nischen, so daß die Wärme des Ofens besser in den Nischen zusammengehalten wird und eine weitgehende, zweckentsprechende Regelung der Wärme in der Nische möglich ist. Beim belgischen Ofen liegen die Vorlagen mit ihrem vorderen Ende auf einer Eisenkonstruktion auf, die zugleich als Ofenarmierung dient und mit den weniger tiefen Nischen ein gitterartiges Rahmenwerk bildet. Die Vorlagen ragen also aus dem Ofenraume heraus, und dadurch findet eine stärkere Abkühlung der Zinkdämpfe statt, wodurch die Bildung von Zinkstaub befördert wird.

Die Muffel liegt im rheinischen Ofen mit ihrem hinteren Ende auf der sog. Bank oder auf Konsolen, die aus der massiven Mittelwand des Ofens herausragen. Das vordere Ende der Muffel ruht auf einem Tragstein im Fenster. Bei manchen Öfen gibt man den Muffeln noch eine mittlere Auflage, u. zw. den langen Muffeln mit niedrigem Erweichungspunkte, die eine völlig freitragende Lagerung nicht gestatten. Der freie Raum um das vordere Ende der Muffel im Fenster wird durch

Ton geschlossen. Diese dünnen Wände, der Vorhang, schließen das Ofeninnere nach außen ab. — Die Abb. 218 zeigt gleichzeitig eine feste Vorlage, ihre Verbindung mit der Muffel und ihre Anordnung in der Nische. Die Vorlage füllt mit ihrem hinteren Ende den oberen Teil der Muffelöffnung aus, während deren übriger Teil mit Ton geschlossen ist, auf dem die Vorlage ruht. Das vordere Ende der Vorlage liegt auf dem Vorlagenstuhl, einer eisernen Tragschiene. Der Raum seitlich und über dem äußeren Vorlageende wird durch Ziegelsteine und Lehm abgedichtet, während der Raum unterhalb der Tragschiene offen bleibt, um die Muffel räumen zu können; er wird erforderlichenfalls durch ein Stück Blech verschlossen. Bei Verwendung von abnehmbaren Vorlagen füllt ihr hinteres Ende die Muffelöffnung aus; ihr vorderes Ende wird durch einen eisernen Bügel getragen. Die feststehende Vorlage wird durch einen Vorlagenschließer geschlossen, an welchen sich die Allonge, Blechtute, anschließt. Bei der abnehmbaren Vorlage verschließt man ihren Mund zur Hälfte mit Lehm und setzt die Allonge direkt auf die Vorlage. Zum Schutze der Arbeiter gegen die Hitze und den Rauch und Staub beim Muffelräumen ist jedes Fenster mit heb- und senkbaren Blechschiebern versehen, die sich in Führungen an der Ofenverankerung bewegen lassen.

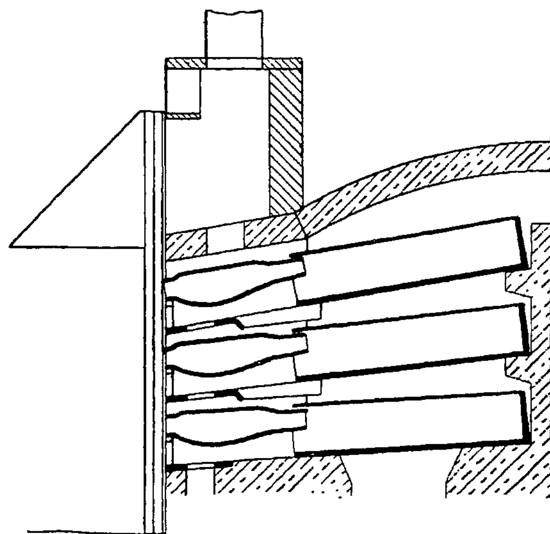


Abb. 218. Zustellung eines dreietagigen rheinischen Ofens mit Abzugvorrichtung für Muffel- und Räumgase.

Die Beheizung der Öfen erfolgt durch Gasfeuerung. Meist ist die Verwendung von Einzelgeneratoren für jeden Ofen gebräuchlich. Jedoch ist auch die zentrale Gasversorgung der Zinköfen möglich und in Anwendung. Die Abgase des Ofens, die mit 1000° und mehr ihn verlassen, werden im allgemeinen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, Rekuperativofen, oder zu der von Heizgas und Verbrennungsluft, Regenerativofen, verwendet. Beim Rekuperativsystem bleibt die Richtung der Abgase und die der Verbrennungsluft stets die gleiche, während sie beim Regenerativsystem periodisch ihre Richtung wechseln. Der Rekuperator bewirkt den Wärmeaustausch der Abgase und der Verbrennungsluft in der Weise, daß Abgas- und Luftkanäle neben- und übereinander angeordnet sind, derart, daß durch die dünne Trennwand zwischen beiden Arten von Kanälen hindurch von den Abgasen die Wärme auf die Verbrennungsluft übertragen wird. Beim Rekuperativofen wird das im Generator erzeugte Gas den Brennern, die auf die Längsachse des Ofens verteilt sind, zugeführt, wo es sich mit der im Rekuperator vorgewärmten Verbrennungsluft mischt, um im Ofenraume zu verbrennen. Die Abgase des Ofens strömen durch Öffnungen, die ebenfalls an den Längsseiten im Ofen verteilt sind, dem Rekuperator zu, in dem sie die Abgaskanäle passieren, wo sie ihre Wärme an die Verbrennungluft, die durch einen Ventilator in die Luftkanäle des Rekuperators eingeblasen wird, abgeben, die ihrerseits vorgewärmt den Brennern zuströmt, während die Abgase aus dem Rekuperator durch die Esse abgesaugt werden. Beim Regenerativofen (Eisen, Bd. IV, 267ff.; s. Öfen, Bd. VIII, 153, Abb. 171) durchströmen Verbrennungsluft und Heizgase getrennt je einen Wärmespeicher, der durch die Abgase vorgewärmt worden ist. Sie entnehmen den Wänden und der Gitterwerkfüllung des Wärmespeichers Wärme und werden so vorgewärmt, während die Temperatur des Wärmespeichers dadurch allmählich sinkt. Die vorgewärmte Luft

und das vorgewärmte Gas treffen sich in entsprechend gestalteten Brennern, die sich im Ofen befinden. Sie verbrennen und beheizen dadurch den Ofen mit seinen Muffeln. Die heißen Abgase verlassen den Ofen und durchwandern zwei weitere Wärmespeicher und geben an deren Wandungen und Gitterwerk ihre Wärme ab. So werden die beiden ersten Wärmespeicher immer kälter und die beiden anderen Wärmespeicher immer heißer. Nach einer bestimmten Zeit schaltet man den Gang der Luft und der Heizgase sowie den der Abgase um, derart, daß Luft und Heizgas je einen der durch die Abgase beheizten Wärmespeicher passieren, ehe sie in den Zinkdestillationsofen eintreten, während die Abgase die beiden abgekühlten Wärmespeicher wieder auf Temperatur bringen.

Die Ansichten über die Frage, ob Regenerativofen oder Rekuperativofen besser für den Betrieb des Zinkdestillationsofens ist, sind sehr verschieden und haben auch oft gewechselt. Die Vorteile des Regenerativofens sind: In bezug auf den Wärmeaustausch ist das Regenerativsystem dem Rekuperativsystem überlegen. Das ergibt sich ohne weiteres aus dem Umstande, daß beim Regenerativsystem der Wärmeaustausch nicht durch ein leitendes Mittel hindurch, sondern durch direkte Wärmeübertragung erfolgt. Man kann kaltes und geringwertiges Gas verwenden, da nicht bloß die Luft, sondern auch das Gas vorgewärmt wird. Dadurch wird eine hohe Temperatur im Ofen erzielt, die für den Destillationsprozeß vorteilhaft ist. Die Wärmeausnutzung ist sehr gut. Die Nachteile: Ist der eigentliche Destillationsofen zwar einfach im Bau, so macht doch die Regenerativfeuerung durch ihre hohen Anlagekosten für die Wärmespeicher u. s. w. die Gesamtanlagekosten für den Destillationsofen teuer. Die Brenner werden, da sie auch als Abzugsöffnungen für die heißen Abgase benutzt werden und meist unterhalb der Muffel liegen, stark durch Verschlackung angegriffen. Die Umstellvorrichtungen werden, namentlich wenn man Staubkohlen in Treppenrostgeneratoren vergast, stark angegriffen. Treten infolgedessen Undichtigkeiten in den Umstellungsteilen ein, so können dauernd Gasverluste erfolgen. Gasverluste treten aber auch noch fortlaufend ein, da während der Umsteuerzeit das Gas unbenutzt durch den Kamin abgeht, so daß während dieser Zeit der Ofen ohne Gas ist. Man sucht deshalb die Umsteuerzeit durch maschinellen Antrieb der Einrichtungen nach Möglichkeit zu verkürzen. Schließlich werden durch die in größeren Zeitabständen erfolgende Umschaltung des Weges von Luft und Gas einerseits und Abgas andererseits — dies gilt namentlich für lange Öfen, die in der Längsrichtung beheizt werden — Temperaturschwankungen im Ofen hervorgerufen, die auf den Destillationsofen selbst und den Reduktionsvorgang nicht günstig wirken.

Die Vorteile des Rekuperativofens sind dagegen folgende: Die Bauweise ist beim Rekuperativofen einfacher als beim Regenerativofen. Da die Heizgase immer den gleichen Weg gehen, treten keine Temperaturschwankungen im Ofen ein, und die gleichmäßige allmähliche Steigerung der Temperatur des Ofens wirkt günstig auf die Haltbarkeit des Ofens und auf den Reduktionsprozeß ein. Die Brenner können nicht verschlacken, da sie sich in einem besonderen Brennerraum befinden und das Gas-Luft-Gemisch erst nach dem Verlassen des Brenners zu seiner höchsten Temperaturerzeugung gelangt. Bei dem Rekuperativofen ist die Möglichkeit gegeben, die Muffeln außer an den beiden Enden in der Mitte durch eine weitere Stütze zu entlasten, so daß die Möglichkeit gegeben ist, längere Muffeln in dem Ofen zu verwenden. Schließlich ist es bei dem Rekuperativofen möglich, diesen in kleinere Abteilungen zu unterteilen, so daß man die Zuführung des Gas-Luft-Gemisches gleichmäßig einstellen und eine gleichmäßigere Temperatur im Ofen erzielen kann. Die Nachteile sind: Der Bau des Ofens muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, da Fehler in dem Bau der Rekuperatoren, namentlich Undichtheiten, Störungen im Zug u. s. w. erzeugen können. Es ist aber zu bemerken, daß die Konstruktion der Rekuperatoren in neuerer Zeit immer mehr verbessert worden ist, so daß der

Rekuperativofen bei guter Ausführung den Wettkampf mit dem Regenerativofen aufnehmen kann. Und so findet man heute beide Ofenarten in der Zinkindustrie nebeneinander vor.

Die gebräuchliche Führung der Heizgase durch den Ofen ist folgende: Gas und Luft treten aus dem Unterofen, in dem die Vorwärmung liegt, in den Verbrennungsraum, umspülen die in dem einen Teile des Ofenraumes liegenden Muffeln von unten nach oben, treten über eine Scheidewand in den zweiten Teil des Ofenraumes, umspülen die dort befindlichen Muffeln von oben nach unten, gehen durch die Vorwärmer in dem Unterofen und schließlich nach der Esse. Eine andere häufig zu findende Führung der Heizgase durch den Ofen ist folgende: Auf dem Boden des Ofenraumes liegen in der Mitte des Ofens in seiner Längsrichtung abwechselnd Öffnungen für Gas und Luft. Die Muffeln ruhen auf dünnen Wänden, die sich zu beiden Seiten der Brenner befinden. Die verbrennenden Heizgase steigen aus dem Brenner nach oben bis zum Ofengewölbe auf, teilen sich dort nach rechts und links, durchwandern den Muffelraum von oben nach unten und ziehen durch Öffnungen, die unterhalb der untersten Muffelreihe im Boden des Arbeitsraumes liegen, in die Vorwärmevorrichtungen und von da nach der Esse. DOR-DELATTRE hat eine wesentlich andere Anordnung auf der ZINKHÜTTE BUDEL in Holland versucht. Von den Gas- und Luftwärmespeichern, die er neben den Ofen legt, gelangen Luft und Gas durch Kanäle von oben in den Arbeitsraum, umspülen in dem einen Teil des Ofens die Muffeln, von oben nach unten gehend, gelangen durch kleine Öffnungen in der Mittelmauer in den zweiten Teil des Ofens, umspülen hier die Muffeln von unten nach oben und werden von da als Abgase in die Vorwärmer geführt. Die beiden ersten Einrichtungen sind bezüglich ihrer Bauausführung einfach, haben aber den Nachteil, daß die Brennerschlitze bzw. die Gasabführungsöffnungen durch Muffelreste und Schlacken aus undicht gewordenen Muffeln zerstört oder in ihrem Querschnitt verengt werden. Man sucht daher bei dieser Bauart der Gasführung die Brenneröffnung durch Vorspringen des Mauerwerks zu schützen und die Gas- und Luftkanäle so groß zu machen, daß sie, ohne Schaden zu nehmen, größere Schlackenmengen aufnehmen können, sowie die Kanäle so zu legen, daß sie während der Zeit der Bearbeitung des Ofens, in welcher der Ofen nicht beheizt wird, durch seitliche Öffnungen gereinigt werden können. Bei allen 3 Arten der Führung der Heizgase verläuft der Flammenweg parallel zur Muffelachse und senkrecht zur Ofenachse. Diese Führungsart hat den Vorteil, daß der Flammenweg nicht zu lang und jede Muffelreihe ziemlich gleichmäßig beheizt wird. In Deutschland verhältnismäßig selten, in Amerika jedoch häufiger findet man Öfen, bei denen der Gasstrom parallel zur Ofenlängsachse geführt wird. In gewissen Abständen befinden sich in derartigen Öfen Einbauten, die die Gase verhindern, am Gewölbe entlang zu streichen, und sie nach unten drücken, so daß auch die unteren Muffeln die nötige Beheizung erfahren. Um die vollständige Verbrennung des Heizgases an dem Brenner zu verhindern, führt man dort nur einen Teil der Verbrennungsluft zu und läßt den anderen Teil in Absätzen zu den Heizgasen hinzutreten, so daß die vollständige Verbrennung der Heizgase erst am Ende des Weges der Gase im Ofen beendet ist. Der Vorteil dieser Gasführung ist es, daß die Brenner vollständig gegen die Zerstörung geschützt sind, ein Nachteil, daß eine gleichmäßige Beheizung des ganzen Ofens nur schwer zu erreichen ist.

Wesentlich beim Bau der Zinköfen ist die Beschaffung von Einrichtungen, die eine möglichst vollkommene Abführung aller beim Arbeiten am Ofen, beim Manöver und während des Ofenbetriebes entstehenden Gase und Dämpfe, da diese für die Gesundheit des Zinkhüttenmannes schädlich sind, bewirken. In dieser Hinsicht haben sich die Verhältnisse im Gegensatz zu früher (KRANTZ, Die Entwicklung des Zinkhüttenwesens in Oberschlesien) sehr verbessert. Versuche, die entstehenden Zink-

oxydmengen nicht bloß unschädlich zu machen, sondern auch durch Filtration u. s. w. zu gewinnen, sind wegen der hohen Kosten überall wieder aufgegeben worden.

Die belgischen Öfen, die durch die Verwendung mehrerer übereinanderliegender Röhren von kleinem Querschnitt (Abb. 210 *a* und *b*) gekennzeichnet

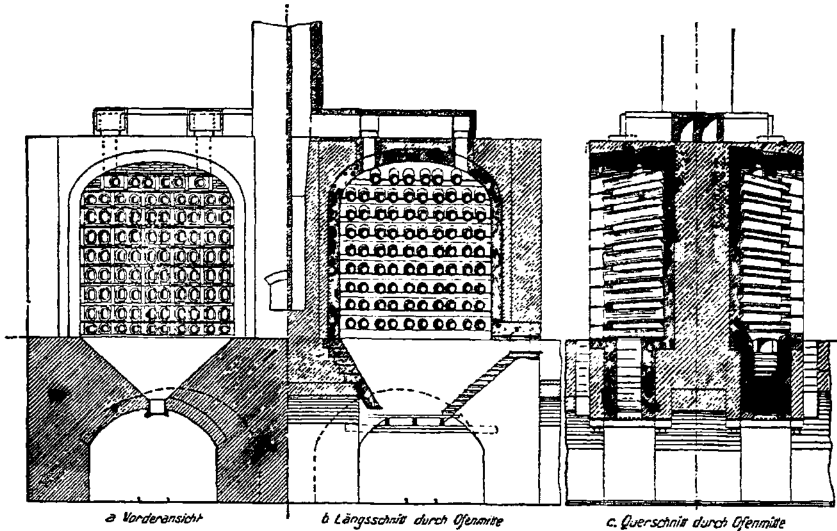


Abb. 219. Belgischer Ofen (Letmathe) mit Halbgasfeuerung. Das Ofenmassiv zu 4 Öfen enthält 304 beschickbare Röhren.

sind, werden fast ausschließlich mit Gas geheizt. In Abb. 219 ist ein älterer Ofen mit einer kombinierten Treppenplanrostfeuerung mit hoher Kohlenschicht, also mit Halbgasfeuerung, wiedergegeben.

Das Ofenmassiv hatte je 4 Öfen mit je 76 nutzbaren Röhren von 1270 *mm* Länge, von denen 60 elliptischen Querschnitt hatten. Die unterste Reihe mit rundem Querschnitt blieb als Schutz für die darüberliegende Reihe ungeladen; diese Röhren wurden aber als Zuführung für die Sekundärluft benutzt, die dadurch vorgewärmt in den Ofen gelangte, daß die Böden der Röhren 5 *cm* große Löcher hatten, durch die die Luft angesaugt wurde. Da die Temperatur im Ofen von unten nach oben erheblich abnahm, mußten die unteren Reihen einen höheren Zinkinhalt erhalten als die oberen. Die Vorlagen hatten die Form einer konischen Röhre von etwa 450 *mm* Länge und 100 *mm* hinterem und 40 *mm* vorderem Durchmesser. Die Vorderseite des Ofens, wo die Röhrenöffnungen und die Vorlagen sichtbar sind, heißt der „Vorhang". Der Ofen kann in 24ʰ etwa 1950 *kg* Erz durchsetzen. Bei den schlesischen und bei den rheinischen Öfen dauert die Reduktionszeit immer 24ʰ; bei den älteren belgischen Öfen war man infolge der verschiedenen Temperaturen in dem hohen Ofenraum und des geringen Ladegewichts der Röhren vielfach gezwungen, entweder die Reduktionszeit des ganzen Ofens oder die der am heißesten gehenden Röhren auf 12ʰ zu beschränken, während die kälteren Röhren alle 24ʰ geladen wurden.

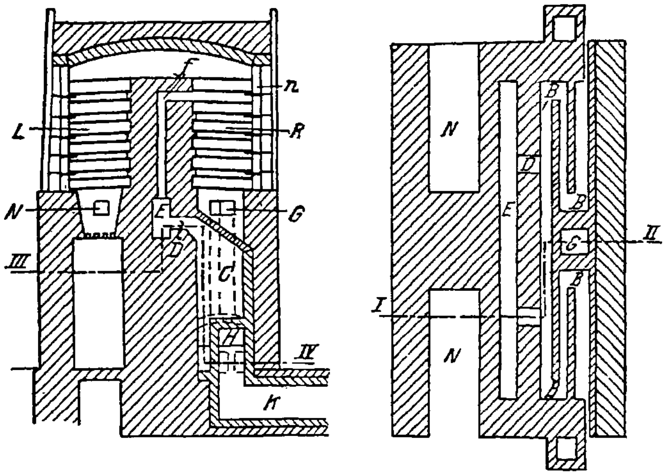


Abb. 220. HAUZEUR-Ofen mit auf- und abwärtsziehender Flamme.

Ähnlich dem beschriebenen Ofen ist der Ofen von DOR, der zwecks besserer Wärmeregelung nur 5—6 Reihen von je 10 Röhren hat. Ausführliche Beschreibung und Abbildungen s. LODIN, l. c. 439.

Der erste Ofen mit auf- und abwärtsziehender Flamme wurde von HAUZEUR (*D. R. P.* 3729 [1877]) konstruiert und ist in Abb. 220 wiedergegeben.

Bei *N* befindet sich eine Halbgasfeuerung, die bei neueren Öfen durch eine Gasfeuerung ersetzt ist. Die Gase durchziehen zuerst den Ofenraum *L*, wo sie bei Gasfeuerung die erste Sekundärluft erhalten, treten dann über die Mittelwand in den Raum *R* und erhalten bei *f* durch den Rekuperator bei *B* und *C* die vorgewärmte zweite Sekundärluft, so daß der Rest der Gase verbrennen kann. Die Abgase gelangen durch *G* in den Kanal *H*, wo sie den Rekuperator erwärmen, und schließlich durch den Kanal *K* zur Esse.

Die Einführung des SIEMENS-Regeneratorprinzips bei den belgischen Öfen führte zuerst zu Mißerfolgen, weil die unter der ersten Röhrenreihe entstehende Flamme infolge der sehr hohen Temperatur zur Zerstörung der unteren Röhren führte; ferner drang die sehr flüssige Ofenschlacke schnell in die unter dem Ofen liegenden Regenerativkammern. Infolgedessen hat E. DOR (*E. P.* 22694 [1891]) die Regenerativkammern an die Ofenenden verlegt. Dieser Ofen ist von dem Sohne des Erfinders E. DOR-DELATTRE (*D. R. P.* 183316) verbessert worden. Abb. 221 zeigt eine Ausführungsform des Ofens.

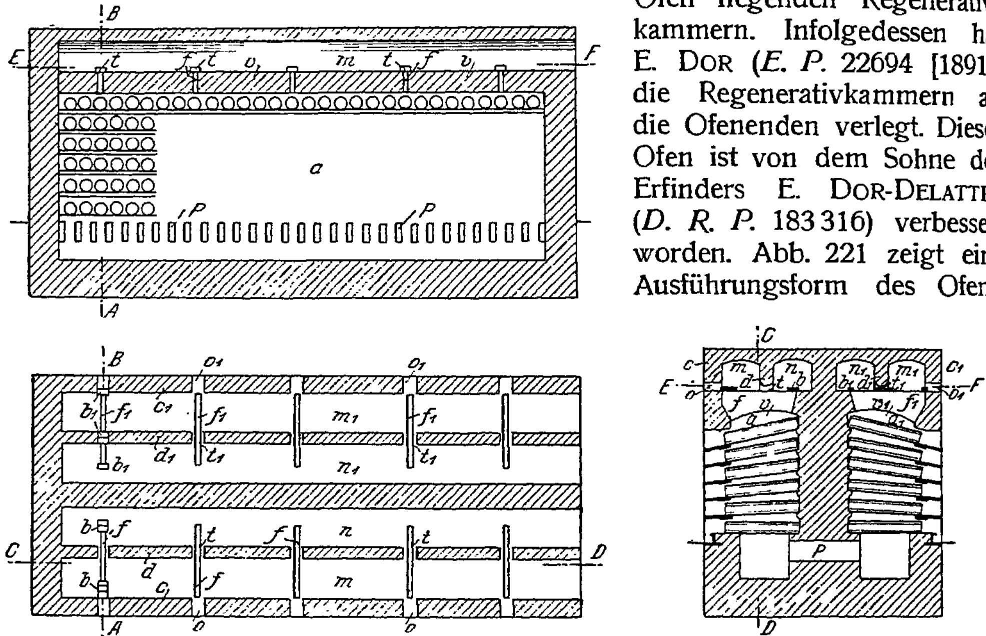


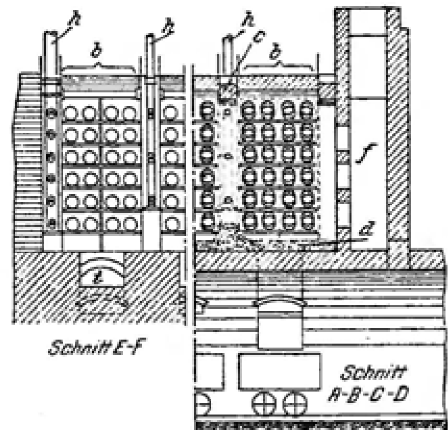
Abb. 221. DOR-DELATTRE-Ofen für 360 Röhren.

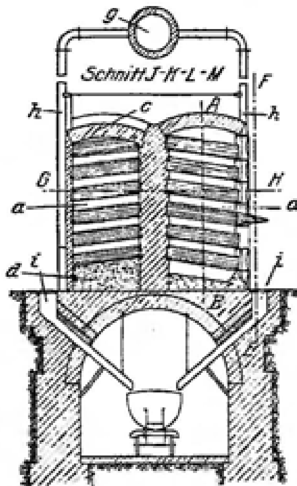
Die in Regenerativkammern an einer Seite des Ofens vorgewärmten Heizgase und Luft gelangen in über dem Ofen liegende Kanäle *m* und *n*, von wo sie durch Schlitze *f*, in denen schon eine Mischung von Gas und Luft stattfindet, in den Ofenraum *a* eintreten. Die freie Öffnung der Schlitze kann durch Tonschieber *b* von *o* aus geregelt werden. Von dem unter den Röhren liegenden Schlackenkanal treten die Gase durch Schlitze *p* in den Schlackenkanal des zweiten Ofenraums a_1 und von diesem durch die Schlitze f_1, deren freie Öffnung durch die Platten b_1 von o_1 aus zu regulieren ist, in die Längskanäle m_1 und n_1 und gehen von dort durch die Regenerativkammern. Der Ofen hat 6 Reihen von je 36 Röhren, so daß der ganze Ofen 432 Röhren faßt. Der Kohlenverbrauch soll nur 0,9 *t* auf 1 *t* Erz betragen.

Der belgische Ofen hat sich vorzugsweise in Amerika eingebürgert, wo er den dortigen Verhältnissen entsprechend besonders ausgebildet wurde. Die dortigen Öfen haben die von HEGELER eingeführte lange Form, die eine langgestreckte Doppel-Verbrennungskammer darstellt, in der die Röhren liegen (O. MÜHLHÄUSER, *Metall u. Erz* **17**, 1ff. [1920]). Der Ofen ist in Abb. 222 wiedergegeben.

Die langgestreckte Verbrennungskammer *a* des Ofens ist auf jeder Seite in 18 Sektionen *b* mit je $4 \times 6 = 24$ Röhren durch eingebaute Gurte *c*, die von der Kappe in die Kammer hineinragen, und durch den Gurten gegenüber auf der Sohle der Kammer befindliche Sanddämme *d* eingeteilt. Die in einem Generator erzeugten Heizgase treten an einer Seite in den Ofen ein, wo sie zunächst durch eine Zunge *e* gleichmäßig in beide Verbrennungskammern geleitet werden. Sie durchziehen alle 18 Sektionen auf jeder Seite und treten am anderen Ende des Ofens durch 2×6 Öffnungen in einen Kanal *f*, von wo sie häufig zur Winderhitzung (Rekuperatoren) und Dampfkesselanlage geleitet werden zur besseren Ausnutzung der die Verbrennungskammern mit sehr hoher Temperatur verlassenden Abgase. Die im Rekuperator vorgewärmte Sekundärluft wird in einer über der Längsachse des Ofens aufgehängten, gegen Wärmeausstrahlung geschützten Windleitung *g* gesammelt und gelangt von dieser durch Abzweigrohre *h* an die Vorderseite des Ofens vor jede

Sektion, von wo sie durch regulierbare Düsen in die Verbrennungskammern eintritt. Vor der ersten Sektion liegen 6 solcher Düsen, vor den übrigen je 3. Es wird für jede Sektion nur soviel Luft zugegeben, wie zur Erzielung der für die Reduktion notwendigen Temperatur erforderlich ist. Der Verbrennungsvorgang wird also so verlaufen, daß die in Sektion 1 eintretenden Generatorgase durch 6 Luftdüsen Sekundärluft erhalten, wodurch ein Teil des Gases verbrannt wird. Die heißen Abgase aus Sektion 1, die zum größten Teil noch aus unverbrauchtem Generatorgas bestehen, treten in Sektion 2 ein und erhalten beim Eintritt aus 3 Düsen Sekundärluft, wodurch wieder ein Teil des Gases verbrannt, also dem Gasstrom neue Wärme erteilt wird, und so fort bis zur 18. Sektion. Die Destillationsrückstände gelangen durch Öffnungen *i* vor jeder Sektion über Rutschen direkt in unter dem Ofen befindliche Kippwagen und von dort auf die Halde. Der beschriebene Ofen hat $2 \times 18 = 36$ Sektionen und enthält somit $36 \times 24 = 864$ Röhren. Das Fassungsvermögen einer Röhre beträgt etwa 25 *kg* Erz, so daß ein derartiger Ofen etwa 20 bis 22 *t* Erz verarbeiten kann. Es sind auch Öfen mit 448, 576, 660 und 1008 Röhren gebaut worden. Ähnliche Öfen sind für Naturgas in Betrieb.





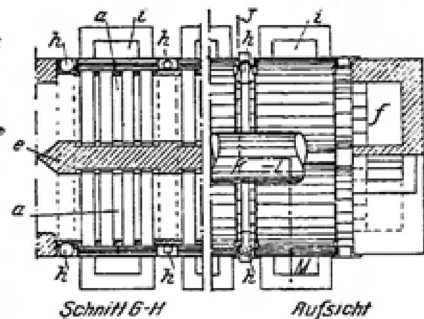


Abb. 222. HEGELER-Ofen mit 18 Sektionen und 864 Röhren nach MÜHLHÄUSER. *a* Verbrennungskammer; *b* Sektion; *c* Gurte; *d* Sanddämme; *e* Zunge; *f* Abgaskanal; *g* Windleitung; *h* Abzweige; *i* Räumascheöffnungen.

Bei anderen Konstruktionen wird das durch Rohrleitungen dem Ofen zugeführte Gas, ebenso wie die Luft beim HEGELER-Ofen, vor jeder Sektion in den Ofen eingeführt.

Die rheinischen Öfen haben als Destillationsgefäße Retorten, die ihrer Art nach zwischen der schlesischen Muffel und der belgischen Röhre liegen, weshalb sie auch als belgisch-schlesische Öfen bezeichnet werden (vgl. Abb. 210 *c*, *d*, *e*, *f*).



Abb. 223. Dreietagiger rheinischer Ofen mit festen Vorlagen (unverkleidet). An den Gewichten hängen die hochgezogenen Schutzbleche.

Man kennt 2- und 3reihige Öfen (Abb. 223 und 224); sie sind zuerst im Rheinland und in Westfalen entstanden aus schlesischen Öfen, für welche die reiche und schwere Blendeladung nicht geeignet war. Man verringerte, um eine bessere Wärmewirkung auf das Muffelinnere zu erzielen, den Querschnitt der Muffel und baute, um dadurch nicht die Leistungsfähigkeit des Ofens herabzusetzen, zwei oder drei Reihen Muffeln übereinander. Die Heizeinrichtung konnte, soweit es sich um Gasfeuerung handelte, dieselbe bleiben wie beim schlesischen Ofen.



Abb. 224. Dreietagiger rheinischer Ofen mit Ballons während der Destillationsperiode. Die an den Ballons austretenden Kohlenoxydflammen sind deutlich sichtbar.

a) Regenerativöfen. Der BIRKENGANG-Ofen, Abbildung 225, der aus dem ursprünglichen SIEMENS-Ofen hervorgegangen ist, ist der heute in Deutschland gebräuchlichste Regenerativofen.

Der Ofen besitzt eine Gasbewegung senkrecht zur Ofenachse. Die Vereinigung von Gas und Luft erfolgt in einem besonderen Brennerkanal, der in der Mitte jeder Längsseite verläuft und in den Luft und Gas durch Schlitze einmünden, deren Querschnitt nach Bedarf durch Schieber geregelt werden kann. Er hat auf jeder Seite 9 Koppeln (Fenster) mit 6 Muffeln (1,75 × 0,16 × 0,30 *m*), so daß der ganze Ofen 108 Muffeln faßt. Ein derartiger Ofen verhüttet täglich 4,8–5,2 *t* Erz mit 50–53% *Zn* bei einem Metallverlust von 10–12% und einem Brennstoffverbrauch von 1,16–1,18 *t* pro *t* Erz.

Ein anderer viel benutzter Ofentyp mit Regenerativfeuerung wurde zuerst in OVERPELT um 1893 gebaut und wird heute allgemein als WELZEL-Typ bezeichnet.

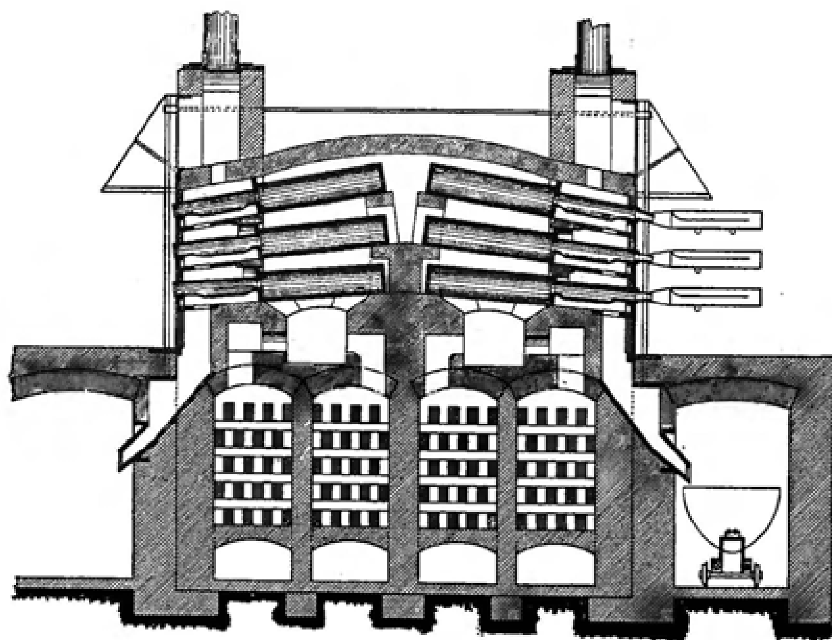


Abb. 225. Zinkofen der HÜTTE BIRKENGANG, Stolberg, Rhld.

Abb. 226 zeigt einen Querschnitt durch den Ofen und durch Gas- und Luftwechsel, ferner einen Horizontalschnitt durch die Verbrennungskammer sowie von Gas- und Luftwechsel und einen Grundriß der Ofensohle. Gas- und Luftwechsel sind in einem „Ventilhause", das an die Ofenhalle angebaut ist, untergebracht.

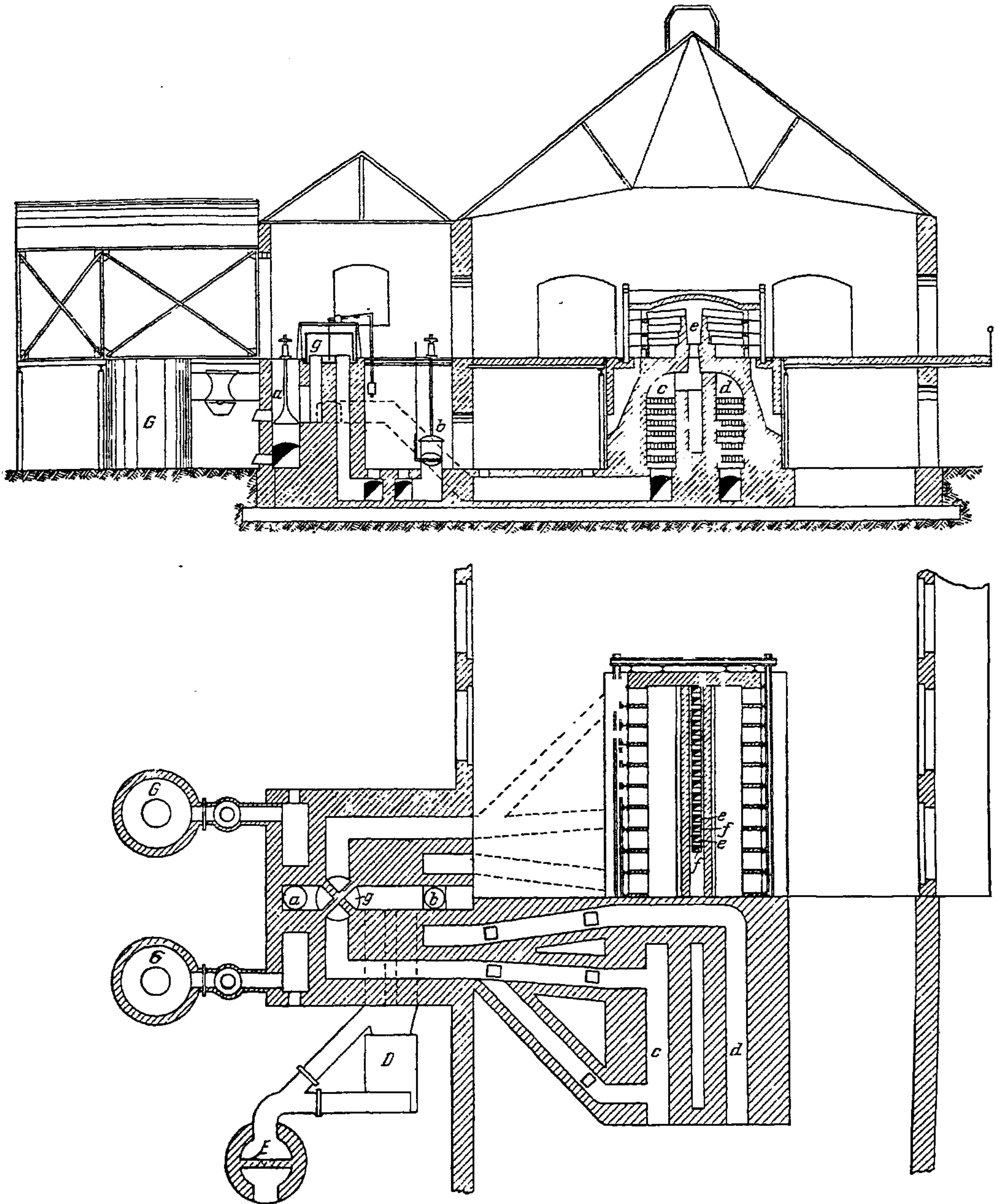


Abb. 226. Moderner dreireihiger rheinischer Zinkofen mit Voll-Regeneratorfeuerung für 240 Muffeln und Ausnutzung der Endgase zur Dampferzeugung (WELZEL-Typ).

Ventil *a* reguliert die zweckmäßig von 2 Rundrostgeneratoren *G* erzeugten Gasmengen, die zum Ofen treten, Ventil *b* regelt den Zutritt der Sekundärluft. Das Gas geht vom Gaswechsel *g* durch die Kammern *c*, die Luft vom Luftwechsel *b* durch die Kammern *d*. Das Gas tritt durch die Öffnungen *e*, die mit den Luftöffnungen *f* abwechseln, an einem Ofenende in den Ofen. Die Abgase durchziehen die Längsrichtung des Ofens und treten auf dem anderen Ofenende durch die Öffnungen *e* und *f* in das zweite Paar Regenerativkammern und von dort durch Gas- und Luftwechsel zur Esse *E*, nachdem sie meistens noch zur Heizung eines Dampfkessels *D*, der den erforderlichen Dampf für die

Dampfstrahlgebläse der Generatoren liefert, ausgenutzt worden sind. Beim Wechsel von Gas und Luft gehen die Gase innerhalb des Ofens den umgekehrten Weg. Die Retorten ruhen mit ihren hinteren Enden auf durchbrochenen Mauern, die sich durch die ganze Länge des Ofens ziehen. Durch den verhältnismäßig großen freien Raum unter der untersten Muffelreihe wird erreicht, daß trotz der Anordnung der Brenner und Abzüge in der Mittelachse des Ofens doch genügend Gase auch die unterste Muffelreihe umspülen und genügend erhitzen. Die verschiedenen Muffellängen in den drei Reihen tragen zum gleichmäßigen Ausbrennen der Beschickung bei, da die heißesten oberen Muffeln die längsten und die kältesten unteren die kürzesten sind. Von den Muffeln kommende Schlacken sowie Muffelbruch sammeln sich in dem Raum unter der untersten Muffelreihe an und können leicht von dort entfernt werden. Der Ofen hat gewöhnlich 240 Muffeln von 1600, 1300 und 1230 *mm* Länge und kann täglich 8,5 *t* Erz von 45–46% Zink bei einem Brennstoffverbrauch von 1,0–1,2 *t* und einem Metallverlust von 9–12% durchsetzen.

b) Rekuperativöfen. Wie aus der Abb. 227 ersichtlich, besitzen diese Öfen keine Mittelwand; die Muffeln liegen mit ihrem hinteren Ende auf den Bänken, Tragegerüsten, auf. Zwischen diesen Tragegerüsten der beiden Längsreihen der Muffeln befindet sich der Brennerraum. Von unten nach oben führende Schächte, die von dem in der Längsrichtung des Ofens verlaufenden Gaskanal mit Gas gespeist werden, werden durch 2 seitlich angeordnete Schlitze aus den Luftkanälen, die von den Rekuperatoren vorgewärmte Luft zugeführt erhalten, mit der Verbrennungsluft versorgt, und beide, Luft und Gas, verbrennen bei dem Austritte aus

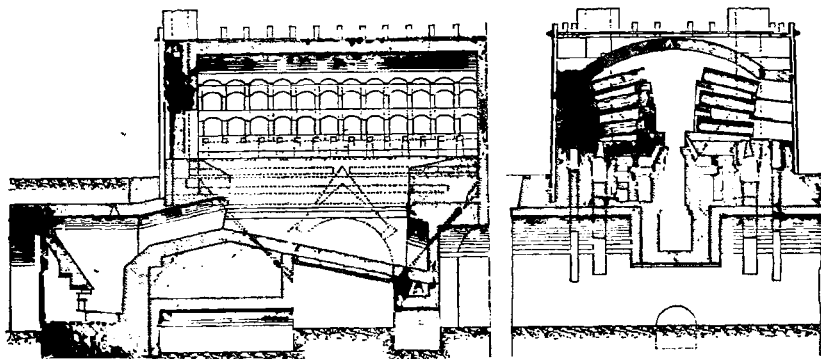


Abb. 227. Rheinischer Zinkdestillationsofen mit Rekuperativfeuerung.

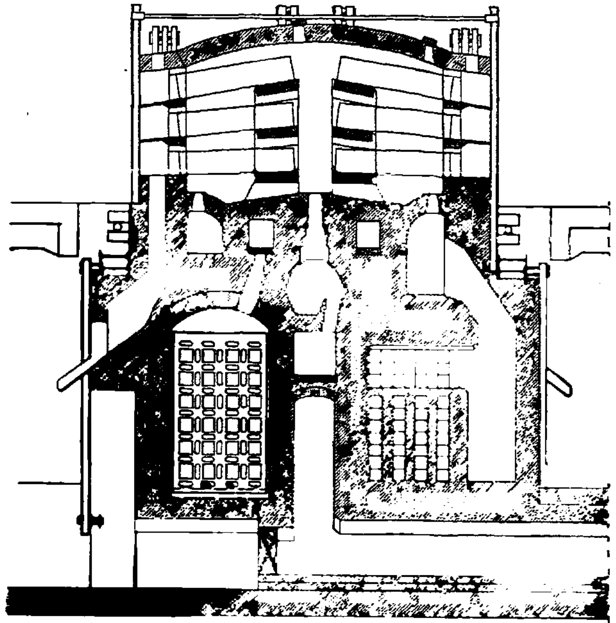
dem Schachte. Man vereinigt auch bei einer anderen Bauart der Öfen Gas und Luft innerhalb des Ofens, indem man die Luftschlitze zwischen die Austrittsöffnungen für die Gase legt. Die Abgase verlassen den Ofen zwischen den vorderen Enden der Muffeln und werden durch einen Kanal den Rekuperatoren zugeführt. Der Abführungskanal der Abgase und ebenso der horizontale Zuführungskanal der Heizgase dienen gleichzeitig als Sammeltasche für die Schlacken u. s. w. zerbrochener Muffeln.

Den Ofen von Bender und Främbs zeigt die Abb. 228, die dem Lehrbuch von Tafel entnommen ist. Die Einzelheiten der Konstruktion des Ofens ergeben sich aus dieser Abbildung.

Die Abb. 226 zeigt ferner die Anordnung der Generatoren und der Ofenhalle einer modernen Zinkofenanlage. Während man früher die Hüttensohle auf das Geländeniveau verlegte, also den größten Teil des Ofens und den Generator in die Erde baute, werden heute Ofen und Generator auf das Geländeniveau aufgesetzt, bei Grundwasser auf eine Betonplatte, so daß die Hüttensohle etwa 4 *m* über dem Erdboden liegt. Dadurch wird erreicht, daß Generator und Ofen von allen Seiten leicht zugänglich sind, und daß die Räume, in denen die Räumasche verladen wird, hoch und luftig sind, wodurch die unvermeidliche Staub- und Rauchentwicklung möglichst unschädlich gemacht wird. Beschickung, Muffeln und Vorlagen werden durch einen Aufzug oder durch eine schiefe Ebene auf die Hüttensohle gebracht; auf demselben Wege gelangt umgekehrt das produzierte Zink in

das Magazin. Die Hüttensohle wird mit dem Ofenmassiv nicht mehr direkt verbunden, wie das früher üblich war, sondern am Ofen durch einen auf Säulen ruhenden Unterzug gehalten. Dadurch wird erreicht, daß der Ofen sich infolge der Wärme beliebig bewegen kann, ohne die Hüttensohle und damit das ganze Gebäude in Mitleidenschaft zu ziehen. Infolgedessen sind die früher üblichen Strebepfeiler an den Außenmauern der Ofenhalle überflüssig geworden.

Die schwere und ungesunde Arbeit des Ladens und Räumens der Destillationsgefäße hat dazu geführt, maschinelle Vorrichtungen zu konstruieren, die diese Arbeit ausführen. So hat O. Saeger (*D. R. P.* 192305 [1906]; *D. R. P.* 246847 [1909]; *A. P.* 1014333 [1911]; *Metall u. Erz* 7, 39 [1910]) eine Lade- und eine Räummaschine konstruiert, bei denen diese Arbeit durch in gedeckten Rinnen laufende Schnecken ausgeführt wird. Die Maschine von E. Dor-Delattre (*D. R. P.* 212890 [1907], 225951 [1909], 226484 [1909]) benutzt die Zentrifugalkraft von Schaufelrädern, die die Beschickung durch ein Rohr in die Muffeln schleudern u. s. w. Von diesen Maschinen hat sich aber keine derartig bewährt, daß sie zu dauernder Einführung gelangt ist.


Abb. 228. Ofen von Bender und Främbs. Rekuperator Bauart Hecker.

Gegen die ausstrahlende Wärme der Öfen werden die Arbeiter durch Schirme von Blech geschützt. Bei den schlesischen und rheinischen Öfen sind an jedem Fenster auf und ab bewegliche Bleche üblich, die zugleich die Räumgase den über dem Ofen liegenden Abzügen zuführen (vgl. Abb. 223). Bei den belgischen Öfen ist meist der Schild von Ch. S. Chapman (*A. P.* 654516 [1900]) in Anwendung. Er besteht aus 2 etwa 75 *cm* voneinander entfernten Eisenblechen, die die Länge der Ofenhöhe haben und auf einer der vorderen Ofenseite parallelen Schiene laufen. Zwischen den beiden Blechen befindet sich die auf und ab bewegliche Abstichkelle für das flüssige Zink. Auch jalousieartige Schutzvorhänge, die vor jeder Röhrenreihe eine aufklappbare Jalousie haben, sind in Gebrauch.

Nach der Bundesratsverordnung vom 13. Dezember 1912 für Zinkhütten „müssen Staub, Gase und Dämpfe, die den Destillationsöfen entweichen, durch wirksame Einrichtungen möglichst nahe an der Austrittsstelle abgefangen und zum Hüttenraum hinausgeführt werden. Die Räumasche darf nicht in den Hüttenraum gezogen werden. Sie muß in geschlossenen Kanälen oder Taschen unter dem Ofen aufgefangen und aus diesen Kanälen oder Taschen unmittelbar in Wagen entleert werden, die sich unterhalb der Destillationsräume befinden." In der Abb. 225 sind Vorrichtungen zum Abführen von Muffel- und Räumgasen wiedergegeben. Bei vielen Hütten sind ausgedehnte Entstaubungsanlagen mit Gewinnung des Staubes in Betrieb, vgl. dazu Liebig (l. c., S. 462) und O. Gerold, Die technische Bedeutung der Staubfrage für Zinkhütten (*Metall u. Erz* **12**, 403, 419 [1915]). Aus den Abb. 222, 225 und 226 ist die Anordnung der Räumasche-Kanäle bzw. Taschen zu ersehen. Um den trotzdem aus-

tretenden Ofengasen schnellen Abzug zu ermöglichen, wird das Dach der Ofenhalle ziemlich steil gemacht und auf dem First eine nach oben offene, schachtartige Laterne aufgesetzt. Vgl. Abb. 226.

Die Erzeugung des Generatorgases geschieht in Schachtgeneratoren oder heute fast ausschließlich in Rundgeneratoren, wie aus Abb. 226 ersichtlich. Näheres über die Gaserzeuger ist im Artikel Kraftgas, Bd. VI, 796 ff., zu ersehen.

In neuester Zeit ist man bei den Generatoranlagen für Zinkhütten zur Gewinnung von Urteer, z. B. nach HAGER und WEIDMANN, Bergisch Gladbach (Bd. VI, 806), übergegangen.

Zusammenstellung von Daten ausgeführter Zinkdestillationsöfen, Rheinischer Typ, s. TAFEL (l. c., S. 367).

Zusammenstellung der Leistungen der Ofentypen.

	Schlesische Öfen	Belgische Öfen	Rheinische Öfen
Feuerungsart	Unterwindgenerator Regenerativsystem	Regenerativ-, Rekuperativsystem, Naturgas in Amerika	Rekuperativ- und Regenerativsystem
Destilliergefäße			
Höhe	410–650 *mm*	200–280 *mm*	220–390 *mm*
Breite	120–200 *mm*	160–200 *mm*	160–220 *mm*
Länge	bis 1700 *mm*	bis 1500 *mm*	bis 1800 *mm*
Anordnung und Zahl	einreihig bis 72	4–8 Reihen, 56–432 im Ofenblock zu 2 Heizkammern	meist dreireihig bis 240
Fassungsvermögen			
Erz	60–100 *kg*	20–35 *kg*	25–50 *kg*
Reduktionskohle	bis 40%	bis 40%	bis 50%
Haltbarkeit	etwa 25–35 Tage	20–30 Tage	20–30 Tage
Vorlagen			
Länge	1100 *mm*	bis 500 *mm*	bis 1000 *mm*
Weite	140 *mm* vorn, 80 *mm* hinten	75 *mm* vorn, 150 *mm* hinten	160 *mm* vorn, 110 *mm* hinten
Form	rechteckig mit rechteckigem Querschnitt	konisch	konisch oder ausgebaucht, auch abnehmbar
Verbrauch pro *t* Erz			
Heizkohle	1,75–3,35 *t*	1,2–2,2 *t*	1,0–1,6 *t*
Reduktionskohle	0,4 –0,57 *t*	0,2 - 0,7 *t*	0,3–0,5 *t*
Muffeln	0,23–2,36 Stück	1,2–1,7 Stück	0,8–1,5 Stück
Arbeitsschichten	2,2–4,4	1,2–2,4	2,0–3,9
Metallverlust	14–18%	9–12%	10–14%

Der Ofenbetrieb. Die Beschickung, die aus Erzen verschiedener Art, Zinkoxyd aus Anlagen, die dieses erzeugen, kleineren Mengen Zwischenprodukten des eigenen Betriebes, wie Krätzen und Zinkstaub, und solchen aus anderen Betrieben, wie Salmiakschlacken u. s. w., nebst dem erforderlichen Reduktionsmaterial besteht, wird heute im allgemeinen nicht mehr mit Hand vor dem Ofen, sondern in mechanischen Mischern, RAPS-Mischern (Bd. IV, 21), VAPARTschen Schleudermühlen u. s. w. gemischt. Es kommt hierbei auf eine möglichst innige Mischung des Reduktionsmittels mit dem zu reduzierenden Material an. Die fertiggemischte Beschickung wird den einzelnen Öfen vorgewogen und vor diesen ausgebreitet. Gleichzeitig wird die Beschickung angefeuchtet. Die Ofenarbeit, das Manöver, besteht in der 3–5^h dauernden Arbeit des Zinkziehens, des Räumens der Muffeln, des Entfernens der Destillationsrückstände aus der Muffel, des Auswechselns entzweigegangener Muffeln und des Ladens, des Beschickens der Muffeln mit neuer Beschickung, worauf die Destillation beginnt, die dann den Rest der 24^h-Betriebszeit einnimmt, so daß nach 24^h das Manöver wiederholt wird.

Das Ziehen des Zinks erfolgt in der Weise, daß man das Zink in eiserne Löffel aus den Vorlagen — bei festen Vorlagen nach Abnahme der Vorlagenver-

schlüsse — herauszieht, das dann in flache Formen, in Platten von 25—30 *mm* Stärke, entsprechend einem Gewichte von 10—25 *kg*, gegossen wird. Die Oxyde und Krätze, die auf dem *Zn* in dem Löffel schwimmen, werden in diesem zurückgehalten und kommen im allgemeinen zur Beschickung des nächsten Tages für den Ofen zurück. Abnehmbare Vorlagen werden abgenommen und ausgekrätzt. Dann erfolgt das Räumen der Muffel mit Hilfe der Räumkrücke (Retürchen) bei abgestelltem Generator und geschlossener Esse. Die aus der Muffel herausgezogenen Räumaschen fallen durch Öffnungen in den Etagenplatten in Taschen in den Unterofen, aus denen sie dann nach dem Erkalten abtransportiert werden. Gebildete Schlacken müssen aus der Muffel vollständig entfernt werden. Nun werden bei dem Vorhandensein von festen Vorlagen die Vorlagenverschlüsse, Lacken, in dem unteren Teile der Muffelöffnung wieder angebracht. Hierauf erfolgt das Wechseln der Muffeln. Unbrauchbar gewordene Muffeln werden mit einem an einem Ende rechtwinkelig gebogenen Rundeisen aus dem Ofen herausgezogen bzw. herausgerissen. Die neuen Muffeln, die im Temperofen entsprechend vorgewärmt worden sind, werden möglichst rasch von diesem nach dem Destillationsofen transportiert, indem 2 Mann sie auf einem Rundeisen, auf dem der Boden der Muffel ruht, tragen, während ein dritter Mann sie mit einem Eisen, das er in das Vorderteil der Muffel steckt, stützt. Ist die Muffel in den Ofen eingesetzt, wird der Raum im Fenster, den die Muffelmündung nicht einnimmt, bekleidet, mit Tonmasse zugestellt. Darauf werden die Muffeln bei Öfen mit fester Vorlage mittels einer langen, schmalen, halbzylindrischen Ladeschaufel durch die feste Vorlage hindurch, bei Öfen mit abnehmbarer Vorlage durch Hineinschleudern der Beschickung in die Muffel mittels kleiner flacher Schaufeln beschickt, geladen. Die Beschickung muß möglichst dicht in die Muffel geladen werden, um den Muffelraum nach Möglichkeit auszunutzen. Dabei muß man ein durch den entstehenden Wasserdampf etwa eintretendes Wiederherauswerfen der Beschickung dadurch verhindern, daß man in die Beschickungsmasse in der Muffel mit Hilfe eines dünnen Eisens Abzugskanäle für den Wasserdampf schafft. Nun werden die abnehmbaren Vorlagen wieder an die Muffeln angesetzt und die Verbindungsstellen zwischen diesen und den Vorlagen sorgfältigst abgedichtet. Bei den festen Vorlagen werden die Vorlagenschließer angesetzt.

Jetzt ist die Arbeit der Ofenleute, der Schmelzer, beendet, und es übernehmen die weitere Arbeit am Ofen die Schürer, Gasstocher und die Spurer, Spitzer. Die ersteren besorgen die Arbeit am Generator und die Beheizung des Ofens. Die Spurer haben nach dem Austreten der ersten Zinkdämpfe aus den Vorlagen an diese die Allongen, Blechtüten, anzusetzen, in denen die letzten Reste der entstandenen Zinkdämpfe kondensiert werden. Sie haben dafür zu sorgen, daß die Gasaustrittsöffnungen der Allonge und der Vorlagenmund sich nicht versetzen u. s. w. Nach 7—9stündiger Destillationsdauer ist das erste Zink zu ziehen.

Nach Beendigung des Manövers oder auch schon kurz vorher werden von den Schürern Gas und Luft dem Ofen wieder zugeführt. Zunächst wird erst langsam und vorsichtig geheizt, um eine nicht zu hohe Temperatur zu erhalten, während welcher Zeit möglichst kein Zink erzeugt werden soll, da die entstehenden geringen Zinkdampfmengen, durch den Wasserdampf der Beschickung und die Entgasungsgase des Reduktionsmittels verdünnt, zu Zinkstaub kondensiert werden würden. Alsdann wird die Temperatur allmählich bis auf 1200—1500° im Destillierofen gesteigert, um die eigentliche Reduktion zu bewirken. Nach Schluß derselben, der an der Größe der Gasflämmchen, die aus den Blechtüten austreten, erkennbar ist, wird die Beheizung des Ofens vermindert, und es setzt nun das Manöver wieder von neuem ein.

Die Zinkverluste bei der Destillation entstehen 1. durch unvollständige Entzinkung der Beschickung, also durch Verbleiben von *Zn* in den Räumaschen,

2. durch unvollständige Kondensation der Zinkdämpfe in den Vorlagen und Blechtüten, 3. durch Entweichen von Zinkdämpfen aus undicht gewordenen oder zerbrochenen Muffeln, 4. durch Aufnahme von *Zn* durch das Muffelmaterial. Außerdem findet ein Verlust an *Zn* noch dadurch statt, daß die fallenden Zwischenprodukte, wie Krätzen, Zinkstaub u. s. w., zum gleichen Prozeß zurückgehen, wodurch erneute Verluste, wenn auch in geringem Maße, eintreten.

Das direkte Ausbringen an Zink schwankt zwischen 86 und 89%, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß der vielfach nicht wirkliche Zinkgehalt des Rohzinkes u. s. w. angegeben wird, sondern, daß man den jetzt meist sehr erheblichen Bleigehalt des Rohzinkes als *Zn* mit in Rechnung stellt. Es kann das Ausbringen an *Zn* aber auch niedriger werden infolge schlechten Betriebes, ungünstiger Zusammensetzung der Beschickung u. s. w. Nach SCHIFFNER (KÖGLERS Taschenbuch für Berg- und Hüttenleute, S. 1098) werden als Rohzink 68—74%, als verkaufsfähiger Zinkstaub 5—10% und als Krätzen 10—18% ausgebracht.

In den Rückständen verbleibt *Zn*, weil manche Verbindungen des Zinks bei dem Destillationsprozesse nicht zerlegt werden oder Zinkverbindungen bei dem Prozesse gebildet werden, wie z. B. die Ferrite, die ebenfalls keine oder nur eine geringe Zerlegung erfahren. Schließlich werden gegen Ende der Destillation infolge des geringen Überdruckes der Dämpfe in der Muffel nicht alle Zinkdämpfe vollständig ausgetrieben. Der durchschnittliche Zinkgehalt der Räumaschen schlesischer Öfen beträgt etwa 3%, der der belgischen Öfen etwa 4% und der der rheinischen Öfen 3,5%. Das Gewicht der Räumasche ist nun umso kleiner, je reicher die Erze sind. Für schlesische Öfen beträgt das Räumaschegewicht etwa 75%, für belgische etwa 55—60%, für rheinische 63—68% des beschickten Erzes. Wie die Räumaschemenge auf das Zinkausbringen von Einfluß ist, zeigt das nachfolgende, von SCHIFFNER (KÖGLERS Taschenbuch für Berg- und Hüttenleute, S. 1098) gegebene Beispiel für 2 verschiedene Zinkerze mit verschiedenen Zinkgehalten, die mit 40% Reduktionsmaterial verarbeitet werden:

Auf 100 *kg* Erz mit	38—40% *Zn*	mit 50—55% *Zn*
fallen Rückstände	66—77 *kg*	56—63 *kg*
mit einem Zinkgehalte von . . .	3—5 *kg*	3—5 *kg Zn*
das ist im Mittel	2,7 *kg Zn*	2,5 *kg Zn*
oder vom vorgelaufenen Zink rund	7%	5%

Das in der Räumasche verbleibende Zink macht etwa rund die Hälfte der gesamten Verluste des Destillationsprozesses aus. Über die Art der Bindung des Zinks in den Stoffen, die in der Räumasche unzersetzt verbleiben, liegen nur spärliche Angaben vor. Der Verlust an Zink durch unzureichende Kondensation der Zinkdämpfe ist mit etwa 3,3—3,75% zu veranschlagen. Er kann vermindert werden durch gute Verdichtungseinrichtungen und möglichst vollständiges Auffangen und Zugutemachen des Flugstaubes. Wie weit dies wirtschaftlich sich ohnt, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Das Entweichen von Zinkdämpfen durch undicht gewordene oder zerbrochene Muffeln ist nicht unerheblich und ist von der Muffelhaltbarkeit abhängig.

Das Muffelmaterial kann bis zu 21% *ZnO*, entsprechend 16—17% *Zn*, aufnehmen, welches einem Verluste von 4% vom vorgelaufenen Zink bei einer Haltbarkeit der Muffeln von 20 Tagen und einem Muffelinhalte von 20 *kg* Zink entsprechen würde. Namentlich bei mit der Hand angefertigten Muffeln findet diese Aufnahme von *Zn* durch die Muffelmasse statt, aber auch bei maschinell angefertigten Muffeln findet dieses Eintreten von *ZnO* in die Muffelmasse, das durch ihre Blaufärbung infolge der Bildung von Zinkspinell erkenntlich ist, statt. Der *Zn*-Gehalt der ausgewechselten Muffeln beträgt 5—17%, im großen Durchschnitt etwa 8%. Je kürzer die Lebensdauer einer Muffel ist, desto größer ist natürlich der prozentuale Zinkverlust. Durch die Aufnahme von *Zn* durch die Vorlagen werden etwa 0,2 bis 0,3% verloren. Außerdem setzen sich in den Vorlagen 4—7% des geladenen Zinks

als Vorlagengekrätz ab. Endlich enthält der zum Verschmieren benutzte Lehm etwas *Zn*. Durch Zugabe dieser zinkreichen Produkte zur Beschickung kann man einen großen Teil des in ihnen enthaltenen Zinks, etwa 90%, wiedergewinnen.

Die Gesamtverluste an Zink kann man bei normalem Betriebe zu etwa 11,0—14,0% veranschlagen, wobei 3,3—3,75% auf den Verlust in den Gasen, 5,5—7% auf den Verlust in den Räumaschen und 2,2—3,25% auf den Verlust in den Muffeln und Vorlagen gerechnet werden können.

Die Haltbarkeit der Muffeln (PROSKE, *Metall u. Erz* **11**, 333 [1914]) kann man unter günstigen Betriebsverhältnissen zu 30 Tagen annehmen; aber bei der heutigen Verarbeitung eisenreicher Blenden dürfte diese Zahl von 30 Tagen nur recht selten erreicht werden. Die Haltbarkeit der Muffeln hängt außer von einer guten Betriebsführung beim Ofen und einer vorsichtigen Behandlung der Muffeln sehr von der Beschaffenheit der Tone, aus denen sie hergestellt worden sind, und von der Art der zu verarbeitenden Blenden ab.

Der Kohlenverbrauch bei der Zinkdestillation ist bei den einzelnen Ofenarten und bei den verschiedenen Erzarten, die zu verarbeiten sind, sehr verschieden und kann zu 110—200% vom Erze in Rechnung gesetzt werden.

Die Wärmeausnutzung bei der Zinkreduktion beträgt 11—12,5%. FR. EULENSTEIN (Betrachtungen über die Wärmebilanz eines Zink-SIEMENS-Ofens, Dissertation, Halle 1912) stellt nebenstehende Wärmebilanz für 100 *kg* Zink auf:

	Wärmeeingang	
	W. E.	%
Generatorgas	1 594 970	90,94
Beschickung	3 230	0,18
Verbrauch von Kohle in der Muffel	153 230	8,74
Eingesetzte Muffeln	2 410	0,14
	1 753 840	100,00

	Wärmeausgang	
	W. E.	%
Abgas	891 900	50,85
Räumasche	46 790	2,67
Rohzink	7 960	0,45
Endothermische Vorgänge in der Muffel	192 150	10,96
Ausgesetzte Muffeln	3 350	0,19
Vorlagengase	48 390	2,76
Strahlung und Leitung	563 300	32,12
	1 753 840	100,00

Die Betriebsdauer der rheinischen Öfen beträgt 4—6 Jahre, die der belgischen etwa 2—3 Jahre, bevor eine Erneuerung des Gefäßes notwendig wird. Die Ofengewölbe halten 10 Jahre und länger.

Vor dem Kriege betrugen die Selbstkosten nach JURETZKA (*Metall u. Erz* **10**, 169 [1912/13]) auf einer rheinischen Hütte mit Regenerativöfen, die 2000—3000 *t* 50—51%iges Erz mit 12% Metallverlust bei 100—150 *t* Zinkstaubanfall, 40—45 Tagen Muffelhaltbarkeit, 115—120% Heizkohlenverbrauch und 40 bis 43% Reduktionskohlenverbrauch monatlich verarbeitet, in abgerundeten Zahlen:

	Auf 1 *t* Erz M.	Auf 100 *kg* *Zn* M.
Betriebsleitung, Bureau, Ofenarbeit	9,50	2,14
Generatoren (Löhne, Kohlen) mit Reduktionskohle	17,70	3,93
Muffeln, Vorlagen, feuerfeste Steine	4,90	1,12
Ofenreparaturen	0,25	0,05
Zinkstaubsieben, Zinkmagazin	0,50	0,11
Wasserversorgung, Licht, Platzarbeit u. s. w.	2,70	0,60
Erzmischanlage	0,60	0,17
Gewerkschaftliche Beiträge	0,85	0,18
Allgemeine Kosten	3,50	0,70
	40,50	9,00

Das Haupterzeugnis des beschriebenen Zinkdestillationsverfahrens ist Roh- oder Werkzink, das direkt am Ofen in Platten gegossen wird (Plattenzink). Es wird meistens einer Raffination unterworfen. In den Ballons lagert sich Zinkstaub (Poussière) ab, der, gesiebt, für die chemische Industrie als Reduktionsmittel Verwendung findet (Weiteres s. u.). Die sonst anfallenden zinkhaltigen Produkte, wie Vorlagenbruch, Gekrätz und Flugstaub, werden der Beschickung wieder zugegeben.

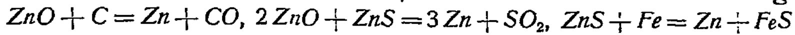
Die Destillationsrückstände gehen, wenn sie blei- und edelmetallfrei sind, auf die Halde; sie können bei genügendem Zinkgehalte im Drehrohrofen (s. Wälzverfahren, S. 82) auf Zinkoxyd zugute gemacht werden. Sind die Rückstände blei- und edelmetallhaltig, so werden sie in Räumaschewäschen, wie sie z. B. von der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln, gebaut werden (LIEBIG, l. c., S. 469), gewaschen, wobei Koks und bleireiche Produkte gewonnen werden, die bei 8,5% *Pb* in der Räumasche 40–45% *Pb* enthalten und an Bleihütten abgegeben werden. Der Koks wird der Reduktionskohle beim Gattieren der Zinkerze wieder zugegeben. In neuerer Zeit werden blei- und edelmetallhaltige Destillationsrückstände, wenn es sich wirtschaftlich lohnt, direkt an Bleihütten abgegeben, wo sie im DWIGHT-LLOYD-Apparat gesintert und im Schachtofen auf edelmetallhaltiges Blei (s. Blei, Bd. II, 427) verschmolzen werden.

Versuche der Zinkgewinnung nach anderen thermischen Verfahren. Die Schwierigkeiten, die die Gewinnung des Zinks auf dem trockenen Wege nach den beschriebenen Destillationsverfahren bereitet, der große Brennstoffverbrauch, die hohen Arbeitslöhne und die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneter, der Arbeit und den Anstrengungen gewachsener Arbeiter, das außerordentlich schlechte Zinkausbringen und die dadurch veranlaßten hohen Gesamtgewinnungskosten, die Schwierigkeit, Erze, deren Zinkgehalt unter eine gewisse Grenze herabgeht, mit Vorteil auf trockenem Wege zugute zu machen, haben schon seit langen Zeiten bei den Zinkhüttenleuten das Streben rege gemacht, diesen mangelhaften Prozeß der Zinkgewinnung zu verbessern.

So sind Versuche gemacht worden, das Zink in Schachtöfen und Flammöfen zu gewinnen. Der Schachtofen ist für die Zinkgewinnung vollständig ungeeignet. Die in der Schmelzzone entstehenden Zinkdämpfe sind durch die Vermischung mit den Verbrennungsgasen des Heizstoffes und dem bei der Reduktion des ZnO entstandenen CO so verdünnt, daß sich die Zinkdämpfe bei der Abkühlung nicht zu einer Flüssigkeit verdichten lassen, sondern in der Gestalt eines feinen Staubes in den Gasen zurückbleiben. Auch bei Anwendung hocherhitzter Luft zur Verbrennung des Kokses im Schachtofen wird in diesem Verhalten der Zinkdämpfe, wie HEMPEL (*Berg-Hütten Ztg.* 25, 355 [1893]) angibt, nichts geändert. Wenn bei dem Eisenhochofen der Fall von geringen Mengen flüssigen Zinks beobachtet worden ist (SCHMIEDER, *Metall u. Erz* 2, 20 [1905]), so ist diese Erscheinung wohl auf lokal im Ofen auftretende, für die Kondensation des Zinks günstige Bedingungen zurückzuführen. Wohl aber ist im Schachtofen die Erzeugung von Zinkoxyd durch geeignete Betriebsführung möglich (s. Komplexe Erze, S. 673). Aus dem angegebenen Grunde ist natürlich auch nach dem von BIEWEND an Stelle des Reduktionsprozesses vorgeschlagenen Niederschlagsverfahren im Schachtofen, Verschmelzen der Zinkblende mit Eisen, nicht metallisches Zn, sondern nur Zinkstaub oder ZnO zu gewinnen. Das erzeugte ZnO muß, um in metallisches Zn übergeführt zu werden, wiederum dem Destillationsverfahren in der Muffel unterworfen werden, wodurch also dieser Prozeß mit seinen hohen Verlusten, großen Schwierigkeiten und hohen Kosten nicht vermieden wird. Der von SCHMIEDER betriebene sog. Schachtofen, der metallisches Zink lieferte, ist seinem Prinzipe nach nicht ein Schachtofen, sondern eine stehende Muffel, die mit einem Schachtofen für das Verschmelzen der Destillationsrückstände verbunden ist. Von dem Gedanken ausgehend, daß es möglich ist, die Verdampfungstemperatur des Metalles durch Anwendung

von Druck über die Reduktionstemperatur des Zinkoxydes hinauf zu verlegen und so flüssiges *Zn* in einem Schachtofen, der unter einem Druck stand, zu erzeugen, hat man entsprechende praktische Versuche ausgeführt, die zu einer Explosion des unter einem hohen Druck stehenden Ofens führten. Auch in diesem Falle würde man das *Zn* wohl kaum als flüssiges Metall erhalten haben.

Die Gewinnung des Zinks in Flammöfen ist wiederholt, sowohl nach dem Reduktions- als auch nach dem Reaktions-, als auch nach dem Niederschlagsverfahren



$$ZnO + C = Zn + CO,\ 2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO_2,\ ZnS + Fe = Zn + FeS$$

versucht worden, hat aber stets zu ungünstigen Ergebnissen geführt, weil man infolge der oxydierenden Einflüsse in dem Ofen durch Luft und die aus den Brennstoffen entstehende Kohlensäure niemals Metall, sondern stets Zinkoxyd erhielt.

Die stehende Muffel. Die Versuche, den Destillationsprozeß zu verbilligen und zu verbessern, ihn im Gegensatze zu dem bisher gebräuchlichen diskontinuierlichen Betriebe zu einem kontinuierlichen Betriebe zu gestalten und dabei einen erheblichen Teil der bisherigen Handarbeit zu ersparen, führten zu Versuchen in Öfen mit stehenden Retorten, die gezeigt haben, daß eine Verbilligung des Destillationsprozesses auf diesem Wege möglich ist. Dadurch, daß man die liegende Retorte durch eine stehende, oben und unten offene Muffel ersetzt, fällt die Arbeit des Ladens und Räumens der einzelnen Muffel zu einem wesentlichen Teile weg. Es ist bei der stehenden Muffel nur nötig, die Beschickung oben in die Muffel aufzugeben; die Beschickung sinkt durch ihre eigene Schwere in der Muffel nach unten, wo dann die Destillationsrückstände selbständig ausgetragen werden. So würde viel Arbeit erspart werden und gleichzeitig der Betrieb kontinuierlich werden. Außerdem würde die Beanspruchung der Muffel geringer bzw. deren Haltbarkeit größer werden und damit die Kosten des Prozesses wesentlich geringer werden, da ja die Schlacken, die sich bei dem Prozesse bilden, nur soweit sie am Umfang der Beschickungsmasse entstehen und mit der Muffelwandung in Berührung kommen, auf diese schädigend einwirken würden, während die übrige flüssige Schlacke nach unten abtropfen würde. Stehende Muffeln in Form von dünnen Röhren mit sehr geringem Einsatze waren schon bei dem sog. Kärntner-Verfahren in Anwendung, aber sie eigneten sich nicht für einen kontinuierlichen Betrieb und sind nicht weiterentwickelt worden. Sie haben den liegenden Muffeln Platz machen müssen. Der erste, der eine stehende Muffel in größeren Ausmaßen in Betrieb nahm, war SCHMIEDER (*Metall u. Erz* 2, 20 [1905]). Er baute auf einen Schachtofen, der zum Verschmelzen der unten aus dem Destillationsgefäße ständig austretenden Destillationsrückstände auf Blei und Schlacke dienen sollte, eine stehende große Muffel auf, die von den aus dem Schachtofen an der Gicht austretenden Abgasen umspült und dadurch beheizt wurde. Diese stehende Retorte wurde von oben ständig mit der Beschickung gefüllt, während die Destillationsrückstände unten aus der stehenden Muffel austraten und von da in die Gicht des Schachtofens gelangten, wo sie verschmolzen wurden. Die Zinkdämpfe wurden aus der stehenden Muffel Vorlagen zugeführt, in denen sie sich zu flüssigem *Zn* kondensierten. SCHMIEDER nennt diesen von ihm erbauten und betriebenen Ofen einen Schachtofen. In Wirklichkeit war der Ofen eine stehende Muffel mit an der unteren Öffnung angebauter Gicht eines Schachtofens, in den die Räumasche einlief, um dort verschmolzen zu werden. Der Ofen hat tatsächlich auch metallisches *Zn* geliefert, aber er ging infolge von Verstopfungen in der Retorte, die durch das Sintern der Beschickungsmasse veranlaßt wurden und das Aufsteigen der Destillationsgase und -dämpfe hemmten, durch die in ihnen eingeschlossenen unter Druck stehenden Gase zu Bruche. Die Vereinigung der stehenden Muffel mit dem Schmelzschachtofen war überdies verfehlt; die Destillationsrückstände liefern ohne geeignete Zuschläge keine gut geschmolzene Schlacke, so daß auch ein Verstopfen und Einfrieren des Schachtofens eintreten mußte.

Den Gedanken der Verwendung stehender Muffeln hat man verschiedentlich versucht weiter zur Durchführung zu bringen, aber stets mit Mißerfolg. Die durch das Zusammenbacken der Destillationsrückstände in der Muffel in diesen eingeschlossenen Gase werden durch die starke Erhitzung von außen auf derartig hohen Druck gebracht, daß sie explosionsartig den Ofen zersprengen oder die Destillationsrückstände aus der oberen Muffelöffnung explosionsartig herausschleudern. ROITZHEIM und REMY (*Metall u. Erz* **11**, 78 [1914]; **13**, 143 [1916]; *Ztschr. angew. Chem.* **29**, II, 277 [1916]) ist es endlich gelungen, mit ihrer stehenden Retorte so weit zu kommen, daß sie nichtsinternde und nichtschmelzende Materialien, wie Zinkaschen, Krätzen, Zinkoxyd, auf Zink verarbeiten konnten. Nicht aber ist es ihnen gelungen, alle Schwierigkeiten zu beseitigen, wie sie bei der Verarbeitung von Erzen in ihrer stehenden Muffel auftraten. Einzelheiten über die Konstruktion dieses Ofens siehe TAFEL, Bd. II, 383 ff.

III. Zinkraffination.

Das Rohzink ist, wenn es nicht aus sehr reinen Erzen gewonnen wurde, stark mit *Pb* und *Fe* verunreinigt; der Bleigehalt kann bis zu 4% und mehr betragen, wobei zu betonen ist, daß infolge des üblichen Gießverfahrens aus kleinen Kellen, wobei das leicht ausseigernde *Pb* sehr ungleichmäßig auf die gegossenen Platten verteilt wird, der Bleigehalt der einzelnen Platten von einem Ofen bedeutenden Schwankungen unterliegt. Der Eisengehalt beträgt bis 0,20%. Trotz der geringen Menge des Eisens wird das *Zn* durch einen solchen Gehalt schon hart und spröde und für die meisten technischen Zwecke unbrauchbar. An sonstigen Verunreinigungen finden sich häufiger Cadmium und Arsen, selten Antimon, Zinn, Kupfer und Thallium, sehr selten Gallium, Germanium und Indium, in Spuren Kohlenstoff, Kobalt, Phosphor, Schwefel, Silicium und Stickstoff. Silber hat K. FRIEDRICH (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1643 [1904]) bis 65 *g* in 1 *t* festgestellt.

Analysen von Rohzink.

	1	2	3	4	5	6	7
Zink	98,7529	98,7749	98,7830	98,2400	98,8330	99,2710	97,2600
Blei	1,1524	1,2013	1,1920	1,7000	1,1240	0,6730	2,6315
Cadmium	0,0705	0,0044	–	–	0,0170	0,0010	0,0780
Kupfer	Spur	0,0011	0,0002	–	–	–	0,0005
Wismut	–	Spur	Spur	–	–	–	–
Arsen	0,0015	0,0007	–	–	0,0020	–	0,0015
Antimon	0,0020	0,0025	Spur	–	–	Spur	0,0005
Eisen	0,0073	0,0104	0,0238	0,0200	0,0240	0,0550	0,0280
Silber	0,0002	0,0002	0,0007	–	–	–	–
Silicium	0,0022	0,0005	–	–	–	–	–
Kohle	0,0075	0,0022	–	–	–	–	–
Schwefel	0,0035	0,0008	Spur	0,0400	–	Spur	–

1 und 2 nach NISSENSON, 3 aus Oberschlesien, RECKEHÜTTE (Ingalls), 4 aus Oberschlesien, HOHENLOHEHÜTTE (Ingalls), 5 aus Oberschlesien, LAZYHÜTTE, 6 aus Nevada (Ingalls), 7 aus Stolberg (P. TH. ARNEMANN).

Die Reinigung des Rohzinks geschieht durch Einschmelzen und längeres Stehenlassen des flüssigen Bades bei möglichst niedriger Temperatur, wobei *Pb* und *Fe* ausseigern und zu Boden sinken, während andere mechanisch beigemengte Verunreinigungen, wie Erzteilchen u. s. w., an die Oberfläche steigen und mit dem entstandenen Zinkoxyd als Gekrätz (Zinkasche) entfernt werden. Das Einschmelzen erfolgt in 20 bis 30 *t* Rohzink fassenden Flammöfen, den Raffinieröfen, meistens auf der Zinkhütte selbst. In Abb. 229 ist ein Raffinierofen im Längsschnitt und Grundriß wiedergegeben.

Der Flammofen wird von den Feuerungen *a* aus geheizt. Die rußende Flamme, die keinen Überschuß an Sauerstoff haben darf, streicht über das Zinkbad und geht durch Öffnungen *b* in den auf der Ofenkappe liegenden Kanal *c* und von dort in eine Esse *d*. Der Herd des Ofens wird aus stark mit Schamotte gemagertem Ton gestampft oder aus dicht zusammengefügten großen Schamotteplatten hergestellt; häufig wird der Ofen durch einen unter der Sohle eingebauten Luftkanal gekühlt.

Das Rohzink wird durch *e* eingesetzt, und bei *f* wird das raffinierte Zink, nachdem man das Zinkbad mehrere Stunden sich selbst überlassen hat, ausgeschöpft und in Platten gegossen. Durch das Stehenlassen des Bades bei etwa 440° wird erreicht, daß das Blei sich an der tiefsten Stelle des Herdes, im Sumpf *g*, ansammelt; darüber bildet sich eine teigige Schicht von Hartzink, und darüber liegt das bis auf etwa 1% entbleite Zink.

Der Bleigehalt des raffinierten Zinks hängt von der Temperatur des Zinkbades ab. Eine vollständige Entbleiung des Zinks auf diesem Wege ist nicht möglich, da das Zink stets eine gewisse Menge Blei im Schmelzflusse aufnimmt, wie aus den Untersuchungen von Spring und Romanoff (s. Silber, Bd. **IX**, 442) ersichtlich ist.

Das angesammelte Blei wird von Zeit zu Zeit dadurch aus dem Ofen entfernt, daß man durch das Bad eine Schneckenpumpe bis in den Sumpf einführt und durch Bewegung der Schnecke das Blei hochschraubt und so aus dem Ofen entfernt. Das stark zinkhaltige Blei wird in Kesseln eingeschmolzen, wobei das *Zn* sich oben abscheidet und beim Erkalten zuerst erstarrt. Die erstarrte Schicht wird abgenommen und der Vorgang mehrere Male wiederholt. Die letzten Reste von *Zn* entfernt man dadurch, daß man in das Bleibad Wasserdampf einbläst, wodurch das Zink sich oxydiert und als Gekrätz vom Bleibad abgezogen werden kann (s. Blei, Bd. **II**, 453). Ein so erhaltenes Blei einer oberschlesischen Zinkhütte enthielt nur 0,0021% *Fe*, 0,0370% *Cd* und 0,008% *Zn*. In vielen Fällen verkauft man das zinkhaltige Blei an Bleihütten, die es als Zinkzusatz bei der Zinkentsilberung verwenden (siehe Silber, Bd. **IX**, 441).

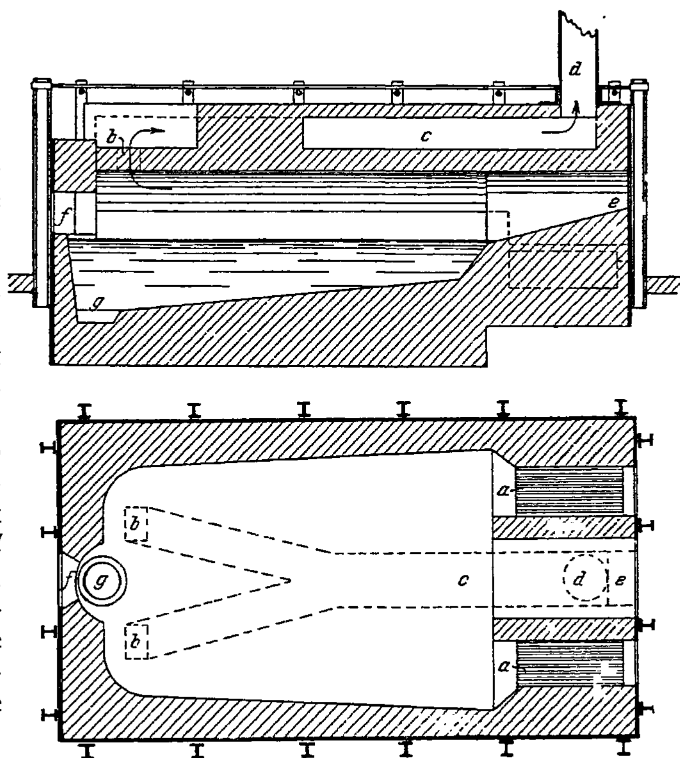


Abb. 229. Zinkraffinierofen.

Nach längerer Betriebsdauer eines Raffinierofens hat sich eine größere Menge von Hartzink mit etwa 4—8% *Pb* und bis zu etwa 6% *Fe* angesammelt. Man entfernt das Hartzink durch Ausschöpfen. Der *Schmelzp.* des Hartzinks liegt umso höher, je größer der Eisengehalt ist. Häufig kann das Hartzink direkt zu Legierungszwecken (Deltametall) oder an Zinkweißfabriken verkauft werden; ist das nicht möglich, so wird es mit viel Koks in die Destillationsöfen geladen, wo das *Zn* abdestilliert. Die Rückstände können an Eisenwerke abgegeben werden. Bei dem Raffinieren beträgt der Kohlenverbrauch 8—10% und der durchschnittliche Metallverlust 1%. Aus 100 Tl. Rohzink werden etwa 88 Tl. raffiniertes *Zn* erhalten.

Als Handelssorten des Zinks hat man neben dem Rohzink, dem nichtraffinierten Zink der Destillationshütte, mit einem Reingehalt von weniger als 98%, neben dem aus ihm durch die angegebene Raffination erzielten Raffinadezink mit einem Reinheitsgehalt von mindestens 98,5% und höchstens 1,3% *Pb*, 0,2% *Fe* und 0,2% *Cd*, neben dem sog. „umgeschmolzenen Zink“, einem aus Altzink erschmolzenen Blockmetall, dessen Zusammensetzung und Reinheit nicht vorgeschrieben

wird (*Metall u. Erz* **19**, 68 [1922]), und dem in neuerer Zeit durch Elektrolyse gewonnenen Elektrolytzink noch das Feinzink.

Das durch Raffination erhaltene Raffinadezink ist für spezielle Zwecke, so z. B. für spezielle Messingsorten, wie das Patronenmessing, ungeeignet, da es bleihaltig ist. Für diese Zwecke verwendet man das sogenannte Feinzink. Es soll einen Reingehalt von mindestens 99,8% besitzen. Als Beimengungen sind *Pb*, *Fe* und *Cd* zulässig mit einer Analysentoleranz von 0,05% (vgl. E. H. SCHULZ, *Metall u. Erz* **17**, 398 [1920], Normalisierung von Zink und Zinklegierungen, **19**, 68 [1922]).

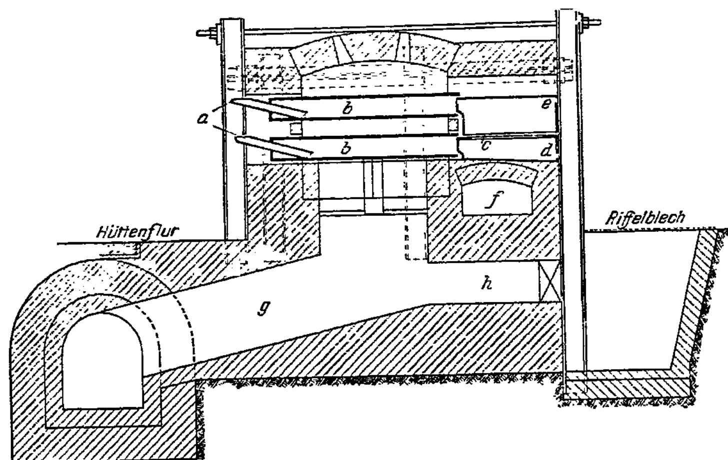


Abb. 230. Feinzinkofen von A. ROITZHEIM.

Feinzink kann nur dann direkt im Destillationsofen gewonnen werden, wenn bleifreie oder bleiarme Erze, wie Willemit, zur Reduktion verwendet werden. Das vor dem Kriege im Handel befindliche Feinzink rührte zum Teil aus solchen Erzen her (Sterlingzink), zum Teil wurde es elektrolytisch, zum Teil thermisch oder elektrothermisch (besonders in Schweden und Norwegen) durch Destillation von Rohzink oder Raffinadezink gewonnen. Während des Krieges stieg der Bedarf an Feinzink für die obenerwähnten Zwecke und als Ersatzmetall so stark, daß man bei den Mittelmächten dazu überging, Feinzink durch wiederholte Destillation aus Rohzink bzw. Raffinadezink in Retorten in großem Maßstabe herzustellen. Bei diesem Verfahren bleibt *Fe* zum allergrößten Teil im Rückstande. *Pb*, *Cd* und *As* können nur unter Einhaltung einer Temperatur von nicht mehr als 1100° zum größten Teil zurückgehalten werden. Besonders unangenehm ist ein höherer Cadmiumgehalt, weil dieser bei der hohen Tension der Cadmiumdämpfe leicht mit dem *Zn* übergeht (s. Cadmium, Bd. II, 723). Bei etwa 1000° beträgt der Dampfdruck des Zinks etwa 2 *Atm.*, der des Bleies etwa 0,7 *mm Hg* = etwa 0,001 *Atm.* Das Dampfgemisch enthält also 99,84% *Zn* und 0,16% *Pb*, bei 1100° 99,68 *Gew.-%* *Zn* und 0,32 *Gew.-%* *Pb*, wenn man die gegenseitige Beeinflussung der Dampfdrucke unberücksichtigt läßt.

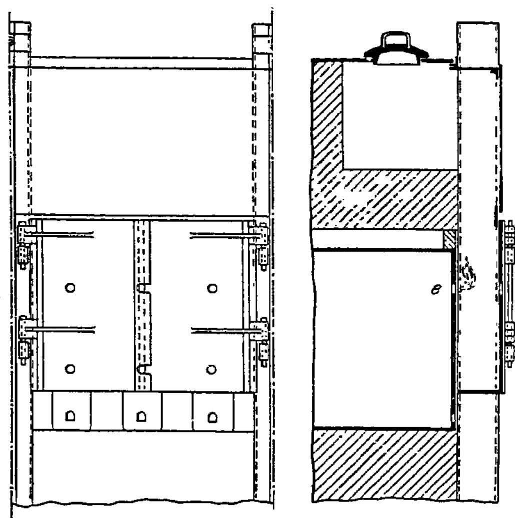


Abb. 231. Ansicht einer Nische des Feinzinkofens von ROITZHEIM und Schnitte durch die Abzugsvorrichtung für den Hüttenrauch.

A. ZAVELBERG (*D. R. P.* 301 336 [1915]) stellt in einem 2- oder 3-etagigen Destillationsofen Feinzink von wenigstens 99,5% Reingehalt (praktisch wurden 99,7% *Zn* erreicht) dadurch her, daß er Rohzink 48h bei einer ungefähr bei 1100° konstant gehaltenen Temperatur destilliert. Die Retorten werden bei diesem Verfahren wagerecht bzw. mit einer geringen Neigung nach hinten angeordnet. Nach diesem Verfahren sind

im Kriege 25000 t Feinzink mit 99,7% Zn mit einer Ausbeute von 90% hergestellt worden. Eine andere Anordnung gibt F. JURETZKA (*Chem.-Ztg.* **41**, 480ff. [1917]) an. Da die Ausbeute in derartigen Öfen nur etwa 70—75% vom eingesetzten Zn beträgt, sind die Rückstände noch stark zinkhaltig und gehen zum Raffinieren zurück. Die Feinzinkhütte der ZINKRAFFINERIE OBERSPREE, Berlin, Oberschöneweide, stellte ab 1911 während einer Reihe von Jahren 99,9%iges Feinzink in von A. ROITZHEIM konstruierten Öfen her, die in Abb. 230 wiedergegeben sind.

Das Roh- oder Altzink wird zunächst in Herdöfen eingeschmolzen und dann durch die Ansätze *a* in die Muffeln *b* eingefüllt. Die Ansätze lassen zugleich den Badstand der Muffeln erkennen. Die Muffeln sind flach ausgebildet, so daß das Zinkbad eine große Oberfläche und eine nicht zu große Tiefe hat, wodurch eine schnelle und gleichmäßige Durchwärmung des Zinks und ein gleichmäßiges Aufsteigen der Zinkdämpfe ohne großen Gegendruck innerhalb des Zinkbades gesichert ist. Die Destillationstemperatur liegt zwischen 1100 und 1200°. Die Muffeln müssen sehr dicht und infolge der starken Belastung durch das Zinkbad ziemlich starkwandig sein. Je 2 übereinanderliegende Muffeln sind mit einer großen Vorlage *c*, die unten eine Abstichöffnung *d* und oben eine Austrittsöffnung *e* für nichtkondensierbare Gase hat, verbunden. Da der Zinkdampfdruck infolge des Fehlens von Reduktionsgasen (CO) größer ist, muß die Temperatur der Vorlage höher sein als bei den gewöhnlichen Destillationsöfen. Infolgedessen sind die Vorlagennischen durch Kanal *f* heizbar. Die Halbgasfeuerung liegt an der Stirnseite des Ofens. Die Feuergase umspülen die Muffeln von oben her und werden unten durch Kanal *g* abgezogen. Da durch Ansatz *a* immer neues Zink nachgefüllt werden kann, ist der Betrieb kontinuierlich. Gewöhnlich wird die Muffel wöchentlich einmal von den zurückbleibenden Metallen, Blei, Zinn, Kupfer und Eisen, gereinigt. Der Metallverlust beträgt etwa 5% vom eingefüllten Material, wobei aus 100 Tl. Rohzink etwa 70—75 Tl. Feinzink mit 99,9% Zn gewonnen werden, bei einem Kohlenverbrauch von etwa 150% vom Feinzinkgewicht. Die Muffelhaltbarkeit beträgt bis zu 5 Monaten.

In Abb. 231 ist die äußere Ansicht des Feinzinkofens wiedergegeben und die sich ausgezeichnet bewährende Abzugsvorrichtung für den Hüttenrauch an diesen Öfen zu ersehen. Jede Vorlagennische ist durch eine doppelflügelige eiserne Tür verschließbar, in der Löcher zum Spuren der Vorlagen angebracht sind. Die bei *e* austretenden Gase werden in einem über den Nischen liegenden geräumigen Kanal gesammelt und von dort durch ein System von Kanälen mit scharfen Knicken zur Esse geführt. Das flüssige Feinzink kann abgestochen werden, ohne daß die Türen geöffnet werden müssen (A. ROITZHEIM, *Ztrlbl. f. Gewerbehygiene* 185 [1920]).

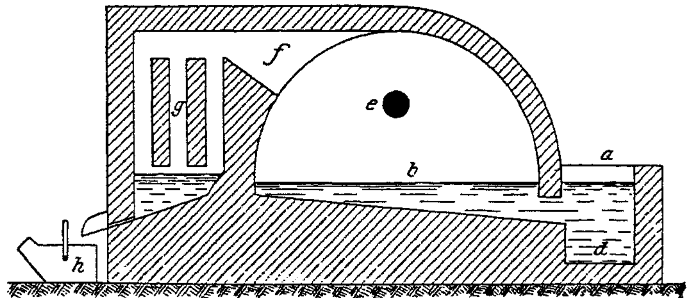


Abb. 232. Lichtbogenofen zur Herstellung von Feinzink.

In Skandinavien wird schon seit langen Jahren Feinzink in Lichtbogenöfen elektrothermisch hergestellt. Das Prinzip eines derartigen Ofens ist in Abb. 232 wiedergegeben.

Das Zink wird bei *a* aufgegeben, wo es durch Wärmeleitung vom flüssigen Zinkbade *b* her einschmilzt und bei *d* den größten Teil des Bleies und Eisens absetzt. Der bei *e* erzeugte Lichtbogen strahlt seine Wärme auf das Bad *b* aus und verdampft das Zink. Der Lichtbogen liegt möglichst im Brennpunkt des Ofengewölbes. Die Zinkdämpfe treten durch *f* in den Kondensator *g*, wo das raffinierte Zink sich verdichtet und von Zeit zu Zeit in eine große Pfanne *h* abgestochen wird, aus der es in üblicher Weise in Platten gegossen wird.

In einem 300-kW-Ofen werden täglich 7 t und in einer ununterbrochenen Betriebsperiode 100—200 t Feinzink hergestellt bei einem Kraftverbrauch von etwa 1400 kWh für 1 t Feinzink. Der Zinkverlust beträgt ungefähr 1—2%. Die Zinkstaubbildung ist in Anbetracht des Umstandes, daß es sich um die Kondensation reiner Zinkdämpfe handelt, bei diesem Verfahren hoch; sie beträgt 6—8% des Einsatzes. Der Elektrodenverbrauch ist etwa 3—5 kg pro t Feinzink. Da durch den Lichtbogen die Elektroden zerstäubt werden, bedeckt sich das Zinkbad bald mit einer Kohlenschicht, wodurch die Wirkung der strahlenden Wärme stark beeinträchtigt wird; infolgedessen sind Vorrichtungen notwendig, die ein Entfernen dieser Kohlenschicht

während des Betriebes unter Ausschluß von Luft ermöglichen. Über elektrolytisch hergestelltes Feinzink s. S. 687.

Bei der Reduktionsarbeit in der Muffel hat man durch Einbau von Kohlenfiltern zwischen Muffel und Vorlage versucht, das Blei in dem Filter zurückzuhalten und ein reineres Metall zu erzielen. Das Filter ist gewöhnlich ein Rohr von zylindrischer oder doppelkegelförmiger Gestalt, das mit leichtem und porösem Koks gefüllt ist. Hierher gehören die Anordnung von HOPKINS (*D. R. P.* 221 908 [1908]), von CH. SK. BRAND (*E. P.* 263 [1904]; *A. P.* 775 360 [1904]; *A. P.* 963 416 [1910] und von E. H. SHORTMAN (*A. P.* 905 753 [1908]; *D. R. P.* 261 187 [1907]). Mit der HOPKINSschen Anordnung wurde statt eines 96,5%igen Zinks ein solches von 99,6% aus Broken-Hill-Erzen und aus Verzinkereigekrätz ein 99,86%iges Metall gegenüber 98,75% ohne Filter erhalten. Bei Benutzung derartiger Filter verbessert sich das Ausbringen an metallischem Zink auf Kosten des Zinkstaubes; so hat die SCHLESISCHE ZINKHÜTTEN A. G., Lipine, O.-S., bei mehrmonatigen vergleichenden Arbeiten eine Mehrausbeute von 5–11% festgestellt. Zur allgemeinen Einführung sind die Filter nicht gelangt, weil ihre Verstopfung auf die Dauer nicht zu verhindern ist.

Die Gewinnung des Feinzinks durch besondere Verfahren kommt heute kaum noch in Betracht, da das durch Elektrolyse jetzt in großen Mengen gewonnene Elektrolytzink (s. S. 687) allen Ansprüchen, die man an ein Feinzink stellt, entspricht.

Zinkstaub. Der sich in den Blechtüten ansammelnde Zinkstaub ist ein feines, graublaues Pulver, dessen einzelne Metallkügelchen mit einer feinen Oxydhaut überzogen sind und das die leichtflüchtigen Metalle der verhütteten Erze, wie *Pb*, *Cd*, *As* und *Sb*, enthält. Bei normalem Ofenbetriebe beträgt der Zinkstaubanfall etwa 5–10% vom ausgebrachten *Zn*. Die Zinkstaubbildung wird vermindert, wenn bei der Destillation zunächst nicht über 600° erhitzt (A. ROITZHEIM, *E. P.* 19587 [1911]) wird oder wenn durch Filter aus Kohle das *Pb* und das CO_2 aus den Dämpfen entfernt wird. Auch setzt ein geringer Zusatz von Natriumchlorid oder Natriumcarbonat zur Beschickung die Zinkstaubbildung herab. Während man unter gewöhnlichen Verhältnissen bemüht ist, den Zinkstaubanfall möglichst einzuschränken, kann es bei genügendem Absatz, wie er z. B. im Kriege und der ersten Zeit nach dem Kriege bestand, zweckmäßig erscheinen, den Anfall eines hochprozentigen Zinkstaubes anzustreben. So erhöht R. SEIFFERT (*E. P.* 155 572 [1920]) die Zinkstaubausbeute dadurch, daß er zwischen Muffel und Vorlage ein Verbindungsstück mit verengtem Querschnitt einschaltet. Der Zinkstaub wird für den Handel durch ein Sieb mit etwa 1024 Maschen auf 1 cm^2 gesiebt und kommt, in Fässer fest eingestampft, in den Handel. Das Sieben geschah früher in einem einfachen Trommelsieb, das von der Hand bewegt wurde und durch einen periodisch auffallenden Hammer vor dem Verstopfen geschützt wurde. Heute hat man in Deutschland maschinell betriebene Sieb- und Verpackungsvorrichtungen, die nach behördlicher Vorschrift absolut staubfrei arbeiten.

Ist die Absatzmöglichkeit für Zinkstaub ungünstig, so wird der täglich anfallende Staub, soweit er nicht zur Cadmiumfabrikation benutzt wird (s. Cadmium, Bd. II, 724), auf die nächste Beschickung, möglichst in die kältesten Muffeln, verteilt. Ein direktes Einschmelzen des Staubes ist unmöglich; wohl aber gelingt dies unter Anwendung von Druck. Die Verfahren von S. WETHERILL, ELKIN und M. MONTEFIORI-LÉVI verwenden Druck und Wärme; W. HEMPEL komprimiert den Zinkstaub unter hohem Druck bis 2000 *Atm.* und destilliert die erhaltenen Stücke aus Tonretorten, wobei 66 Tl. Zink aus 100 Tl. Staub gewonnen werden (*Berg-Hütten Ztg.* 52, 367 [1893]). Ohne Anwendung von Druck und mit Metallsalzschmelzen arbeiten G. DE LAVAL (*Schwed. P.* 30560 [1909]), E. F. COTE und P. R. PIERRON (*F. P.* 458 111 [1912]). Das nach diesem Verfahren erzeugte Plattenzink enthält alle Verunreinigungen des Zinkstaubes und ist infolgedessen minderwertig, wenn nicht der Zinkstaub von der

Reduktion sehr reiner Erze herstammt. Die stark wechselnde Zusammensetzung von Zinkstaub zeigen folgende Analysen:

	1	2	3	4	5	6	7
Zn	87,75	84,46	84,71	83,29	79,16	81,94	29,90
ZnO	9,85	4,89	14,13	13,28	11,26	11,90	57,74
Pb	1,95	1,28	1,76	2,44	1,90	3,25	Spur
Cd	0,09	2,65	1,03	0,17	1,80	1,93	–
Cu	0,01	–	–	–	–	–	Spur
As	0,17	–	–	–	Spur	–	0,32
Sb	0,11		–		Spur	–	0,37
Fe	Spur	0,63	0,06	0,05	1,32	0,03	2,05
S	Spur	–	–	–	–	Spur	0,03
CaO	–	2,46	–	–	–	0,83	–
MgO	–	0,24	–	–	–	0,07	–
C	–	–	0,03	0,04	4,10	0,02	1,22
SiO_2	0,06	0,12	0,08	0,13	–	0,02	9,61

1 Nach NISSENSON, l. c. 120. 2 Durchschnitt von SILESIAHÜTTE, nach KOSMANN. 3 Deutscher Zinkstaub, nach J. E. CLENNELL 1913. 4 Belgischer Zinkstaub, nach CLENNELL 1913. 5 Belgischer Zinkstaub, nach FIRKEZ 1901. 6 Deutscher Zinkstaub, nach E. SCHUCHARD 1920. 7 Zinkstaub aus Missouri 1894.

Gute amerikanische Sorten wiesen 92,5 und 96% metallisches Zink auf. In 13 Proben amerikanischen Zinkstaubes fand N. HERZ (*Min. Eng. World* **43**, 769 [1915]) 0,0–3,9% *Cd*, 0,15–5,20% *Pb*, 6,30–17,85% *ZnO*. Viel *Cd* (3–13%) enthält der in den ersten Stunden anfallende Zinkstaub, der deshalb auch zur Herstellung von *Cd* Verwendung findet (s. Cadmium, Bd. **II**, 724). K. FRIEDRICH fand 0,00075% *Ag* (*Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1643 [1904]), A. B. STEVENS (*Amer. Journ. of Pharmacy* **46**, 501 [1905]) immer Stickstoff und C. MATIGNON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1309 [1911]) 0,16–0,42% Zinknitrid, Zn_3N_2.

IV. Elektrothermische Zinkgewinnung.

Die elektrothermische Zinkgewinnung beruht auf denselben chemischen Grundlagen wie die thermische Zinkgewinnung im Destillationsofen. Sie unterscheidet sich in ihrer praktischen Ausführung von dieser dadurch, daß die für den Prozeß erforderliche Wärmemenge mit Hilfe des elektrischen Stromes, also durch Umsetzung von elektrischer Energie in Wärmeenergie, erfolgt. Wenn auch das elektrothermische Zinkgewinnungsverfahren dem Destillationsverfahren im kohlegeheizten Ofen gegenüber recht erhebliche Vorzüge besitzt, so ist das Verfahren noch heute nur auf solche Länder beschränkt, in denen die für dasselbe günstigsten Grundbedingungen, billige elektrische Energie und die regelmäßige Zufuhr gleichmäßiger Erze, gegeben sind. In Europa ist es Skandinavien, in dem das elektrothermische Zinkgewinnungsverfahren weitgehend entwickelt worden ist und noch in Anwendung steht. Ein großer Vorteil ist es, daß man ohne Muffel arbeiten kann, also die indirekte Beheizung wegfällt. Denn da die Heizquelle, die Umsetzung elektrischer Energie in Wärmeenergie, keine Heizgase erzeugt, so können Heizquelle und zu verarbeitendes Material in einem und demselben Raume untergebracht werden, so daß wesentlich an Wärmeenergie gespart wird und die hohen Kosten für die Muffeln in Wegfall kommen. Weiter wird der Ofen, wie das bei allen elektrisch geheizten Öfen der Fall ist, in seiner Bauart einfacher und, da man mit einfacherem Ofenbaumaterial auskommt, billiger. Ferner ist noch ein großer Vorteil des elektrischen Ofens der, daß die Undichtigkeiten bei ihm leichter zu vermeiden sind, als es bei dem Destillationsofen in seinen einzelnen Teilen der Fall ist, und darum die Verdampfungsverluste an *Zn* wesentlich geringer sind. Da die Temperatur des elektrischen Ofens durch die ohne Schwierigkeiten mögliche Erhöhung von Stromstärke und Spannung beliebig gesteigert werden kann, so ist es möglich, mit einer schmelzflüssigen Beschickung zu arbeiten, wodurch die Ausgestaltung des Betriebes zu einem kontinuierlichen möglich ist, der natürlich technisch wie wirtschaftlich wesentlich vorteilhafter ist als der diskontinuierliche Betrieb der Destillation des *Zn* in den sonst gebräuchlichen Muffelöfen. Das Zinkausbringen ist bei der Destillation im elektrischen Ofen größer als beim Destillationsofen und beträgt bis

zu 92%. Gleichzeitig ist es möglich, ein recht gutes Ausbringen – ungefähr 90% – an *Cu*, *Pb*, *Ag* und *Au* zu erzielen, da diese Metalle in einen Stein, beziehentlich bei einem hohen Bleigehalte der Beschickung in Stein und *Pb* gehen. Verdampftes Edelmetall und *Pb* gehen zwar in das *Zn* über, können aber durch einen weiteren Destillationsprozeß von diesem getrennt und so gewonnen werden. Diese Vorgänge beim elektrothermischen Verfahren weisen darauf hin, daß es sich namentlich für die Verarbeitung komplexer, also neben *Zn* große Mengen *Cu* und *Pb* enthaltender Erze eignet. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß der Betrieb am Elektroofen weniger Handarbeit und viel weniger geübtes Arbeiterpersonal als der im kohlegeheizten Destillationsofen erfordert.

Diesen großen Vorzügen des elektrothermischen Verfahrens stehen aber natürlich auch große Nachteile gegenüber. Ein wesentlicher Nachteil, der für die Anwendung des Verfahrens maßgebend ist, liegt in der Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens im elektrischen Ofen vom Preise der zu verwendenden elektrischen Energie. Eine bestimmte Grundlage über den Strompreis, der nicht überschritten werden darf, wenn das Verfahren noch wirtschaftlich durchführbar sein soll, ist schwer zu geben, da diese doch von örtlichen Verhältnissen, von dem Zinkgehalte der Erze u. s. w. abhängig ist. Man gibt einen Strompreis von unter 1 Pf. bis zu 2 Pf. je *kWh* für noch geeignet an. Was den Stromverbrauch je *t* erzeugten *Zn* anbelangt, so ist er neben anderem vom Zinkgehalte des Erzes abhängig. Angaben, wie man sie in der Literatur findet, von 3000–4000 *kWh* Gesamtverbrauch je *t Zn* erscheinen sehr niedrig und sind daher mit einer großen Vorsicht bei Berechnungen über die Wirtschaftlichkeit der Verfahren zu verwenden. TAFEL hält die (l. c. S. 389) ihm für Sundlokken angegebene Mindestzahl von 3800 *kWh* Gesamtverbrauch, bezogen auf Feinzink, für indiskutabel und errechnet bei Zugrundelegung eines Erzes mit 40–50% *Zn* einen Mindeststromverbrauch von 5500 *kWh* je *t* Verkaufszink. Zwei weitere Schwierigkeiten treten dann noch bei der Durchführung des Verfahrens ein: Die eine ist die starke Bildung von Zinkstaub, der stark oxydhaltig und infolgedessen unverkäuflich ist, und die andere, die der Kondensation des Zinkdampfes. Die Gründe für die starke Zinkstaubbildung sind verschiedener Art. Da man mit nur geringem Reduktionsmittelzuschlage – 14–20% – arbeiten muß, um die Rückstände flüssig zu erhalten und ein Verstopfen des Ofens durch Reduktionskohle zu vermeiden, tritt eine Rückoxydation des Zinkdampfes zu Zinkoxyd durch das gebildete CO_2, das nicht durch *C* zu *CO* reduziert worden ist, ein. Dieses CO_2 und in dem Erze enthaltenes Wasser treten mit den Zinkdämpfen aus dem Ofen aus und können diese in den Vorlagen wieder oxydieren. Auch sind die den Ofen verlassenden Zinkdämpfe noch durch andere Dämpfe von bei der im Ofen herrschenden hohen Temperatur flüchtigen Verbindungen verdünnt, wodurch das Niederschlagen des Zinks als flüssiges Metall erschwert wird.

Die Kondensation der Zinkdämpfe wird dadurch wesentlich erschwert, daß man in den für die elektrischen Öfen benötigten großen Kondensatoren die für eine gute Kondensation erforderlichen Bedingungen, wie sie ohne allzu große Schwierigkeiten bei den Vorlagen der kohlegeheizten Destillationsöfen eingehalten werden können, nur schwer erzielen kann.

Als Öfen (s. Bd. VIII, 162) für die Verarbeitung der Erze verwendet man jetzt nur noch solche mit kombinierter Lichtbogen- und Widerstandserhitzung; sie besitzen eine in den Ofen eingestampfte Bodenelektrode und heb- und senkbare, durch das Gewölbe in den Ofen eingeführte, in das Beschickungsbad eintauchende Gegenelektroden aus Kohle oder Graphit. Stromart: Einphasenstrom. Spannung 40 bis 160 *V*. Das mit 15–20% Reduktionskohle gemischte Material der Beschickung wird kontinuierlich möglichst unterhalb des Schlackenbades in den möglichst dicht geschlossenen Ofen eingeführt. Die Zinkdämpfe des Ofens gehen in mit besonderer elektrischer Heizvorrichtung versehene Kammern, die als Vorlagen dienen. Der in

dieser Kondensation gewonnene Zinkstaub wird dann in einem besonderen Ofen durch Destillation mit wenig Reduktionskohle auf flüssiges Zink unter Fall von wenig Zinkstaub verhüttet. Man arbeitet in neuerer Zeit auch in der Weise, daß man den auf über den *Schmelzp.* des Zinks erhitzten Zinkstaub in neutraler oder reduzierender Atmosphäre in Rührvorrichtungen oder besser Schüttelvorrichtungen, z. B. den Tangoapparat, eine den Boden der Kondensationseinrichtung bildende mechanisch bewegte gußeiserne Pfanne, bringt, in denen die Zinkstaubteilchen in der Hitze aneinander gerieben werden, so daß die Oxydhaut zerstört wird und die einzelnen Zinkteilchen zu flüssigem Zink vereinigt werden. In dem sog. ROLL-Ofen, der aus einer ausgemauerten kurzen Trommel besteht, in der das Zinkstaubmaterial durch einen Lichtbogen etwas über den *Schmelzp.* des Zinks erhitzt wird, wird der gleiche Zweck durch eine drehende oder oszillierende Bewegung des Ofens erzielt. Der nunmehr noch verbleibende Zinkstaub geht in den Erzofen zurück. Im allgemeinen wird jetzt meist darauf verzichtet, in einem Gange aus dem Erze flüssiges Zink zu erzeugen, sondern man arbeitet in 2 Gängen, indem zunächst ein Zinkprodukt mit möglichst wenig Sauerstoff, wenn auch in pulvriger Form, erzeugt wird und dann der erhaltene Staub in einem ROLL-Ofen in flüssiges Zink übergeführt wird.

Die Raffination des so erhaltenen, stark durch Blei, Edelmetalle, Zinkoxyd u. s. w. verunreinigten Zinks erfolgt durch Umdestillation in einem Dreiphasen-Lichtbogen-Ofen, System DE LAVAL (s. o. Abb. 232). Nach den Verfahren von DE LAVAL und anderen wurde in Schweden und Norwegen im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts eine Reihe von Anlagen gebaut.

Da die elektrothermische Zinkgewinnung gegenüber der Zinkelektrolyse fast ganz zurückgetreten ist, sei auf die ausführliche Übersicht der einzelnen Verfahren und die zugehörige Literatur- und Patentaufstellung von B. M. O'HARRA verwiesen (Bulletin of the Bureau of Standards **1923**, Nr. 208); ferner V. TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. II, **1929**, S. 387/90. Hinweise auf neuere Gesichtspunkte des Verfahrens s. A. WALTER, *Metall u. Erz* **27**, 414 [1930]. Entgegnung hierauf ebenda **27**, 616 [1931]; N. KIRSEBOM, Engin-Mining World **1**, 169 [1931].

V. Die Verarbeitung komplexer Erze.

Unter dem Begriffe komplexer Erze werden hauptsächlich solche Erze zusammengefaßt, die die Metalle Blei-Zink, Kupfer-Zink und Blei-Kupfer-Zink enthalten und dem Aufbereitungsmanne und dem Hüttenmanne besondere Schwierigkeiten bei der Trennung der in ihnen enthaltenen Metalle bereiten. Früher hat man die zinkhaltigen Bleierze und die zinkhaltigen Kupfererze, ohne Rücksicht auf den Zinkgehalt der Erze zu nehmen, auf *Pb* und auf *Cu* verschmolzen, wobei alles *Zn* verlorengegeben wurde und *Pb* und *Cu* infolge des Zinkgehaltes der Materialien und des durch diesen veranlaßten schlechten Schmelzganges der Öfen in nicht unerheblichen Mengen verlorengingen.

Ein wesentlicher Fortschritt war es, als es gelang, einen großen Teil dieser Erze durch die allmählich verbesserten Methoden der Aufbereitung (Bd. **I**, 762ff.), wie die elektromagnetische, die elektrostatische und namentlich die seit Anfang des Jahrhunderts entwickelten Schwimmverfahren, immer mehr in ihre einzelnen Komponenten zu zerlegen. Ist die Verwachsung der einzelnen feinsten Teilchen derartiger Erze sehr innig, dann versagen die Methoden der Aufbereitung; es muß der Hüttenmann die Frage der Zugutemachung dieser innigen Gemische zu lösen versuchen.

Die Gewinnung aller Bestandteile eines komplexen Erzes auf dem trockenen Wege erfolgt heute im allgemeinen nur dadurch, daß man einen der 3 nachfolgenden Wege einschlägt. 1. Man verschmilzt das Erz nach den bekannten Methoden der Bleigewinnung bzw. Kupfergewinnung auf Werkblei bzw. Kupferstein bzw

einen Bleikupferstein, die für sich nach den bekannten Methoden wieder auf Schwarzkupfer und Werkblei weiterverarbeitet werden. Bei der Verarbeitung des Erzes durch Verschmelzen fällt gleichzeitig eine zinkreiche Schlacke, die einen großen Teil des Zinkgehaltes des Erzes enthält und nunmehr auf Zinkoxyd zugute gemacht werden kann. 2. Das zinkreiche *Pb* und *Cu* enthaltende Erz wird, vorausgesetzt natürlich, daß der Zinkgehalt hoch genug ist, eine Gewinnung des Zinkes durch Destillation zu lohnen, zunächst dem Zinkdestillationsprozesse zur Gewinnung metallischen *Zn* unterworfen; die dabei fallenden *Pb*, *Cu* und Edelmetalle enthaltenden Rückstände werden der Bleiarbeit unter gleichzeitiger Gewinnung eines kupferhaltigen Bleisteines zugeführt, die außer diesem edelmetallhaltiges Werkblei liefert. 3. Das Erz wird einem Verblaseprozeß unterworfen, bei dem man einen Bleioxyd, Bleisulfat, Zinkoxyd enthaltenden Flugstaub erhält, der entweder direkt als Farbe Anwendung findet oder durch einen weiteren Trennungsprozeß in ein bleihaltiges und ein zinkhaltiges Produkt geschieden wird. Die Rückstände des Verblaseprozesses können schließlich auf ihren Kupfergehalt zugute gemacht werden.

Die Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze nach den normalen Verarbeitungsmethoden der Bleierze ist außerordentlich schwer. Hohe Blei- und Silberverluste, schlechter Ofengang, hohe Verarbeitungskosten und Verluste des sämtlichen Zinks, sofern man nicht die Schlacken durch einen besonderen Prozeß auf Zinkoxyd zugute macht, sind die Ergebnisse eines solchen Schmelzprozesses (s. Blei, Bd. **II**, 432, 435). Bei der Verarbeitung bleihaltiger Zinkerze nach dem Destillationsverfahren machen sich erhebliche Schwierigkeiten bemerkbar (s. S. 632), und das Blei geht zum Teil in die Flugstaube, zum Teil in das *Zn*, zum Teil in die Räumasche und wird dadurch in eine Reihe von Produkten getrieben, aus denen es zum Teil unter erheblichen Verlusten erst durch besondere Prozesse gewonnen werden muß.

Bei der Verarbeitung von zinkhaltigen Kupfererzen sind die gleichen Schwierigkeiten wie bei derjenigen von zinkhaltigen Bleierzen zu beobachten. Es geht dabei alles *Zn* und eine gewisse Menge von *Cu* verloren, wozu noch schlechter Ofengang, schlechte Ofenleistung, hohe Verarbeitungskosten u. s. w. hinzukommen. Bei der Verarbeitung zinkreicher Blei- und Kupfererze treten zu diesen Schwierigkeiten noch die der Trennung des *Pb* und *Cu* hinzu (s. Kupfer, Bd. **VII**, 168 ff.). Auf Einzelheiten der Ausführung dieser Schmelzprozesse, der Schwierigkeiten, die bei ihnen zu überwinden sind, des Verhaltens der einzelnen in Frage kommenden Metalle und Metallverbindungen u. s. w. braucht hier nicht eingegangen zu werden; es sei auf die entsprechenden Teile der Abschnitte, Blei, Bd. **II**, 432, Kupfer, Bd. **VII**, 163; s. auch S. 632, hingewiesen. Es seien nur die Verblaseprozesse behandelt, mit Hilfe deren man die Schlacken von Methode 1 und Methode 2, sowie bei Methode 3 die Erze direkt auf Zinkoxyd-Bleioxyd verbläst.

Die Entwicklung der Verblaseverfahren. Man hat versucht, aus den Erzen das *Zn* unter gleichzeitiger Abscheidung von flüssigem *Pb* zu verflüchtigen oder das *Pb* in einer Verbindungsform zu verflüchtigen, während die Zinkblende im Rückstande verbleiben sollte, oder beide Metalle, *Pb* und *Zn*, zu trennen dadurch, daß man zunächst bei niedriger Temperatur das *Pb* und darauf bei gesteigerter Temperatur das *Zn* austreibt u. s. w. Daß diese Versuche zu keinem Ergebnisse führen können, wird ohne weiteres klar, wenn man die Verdampfungstemperaturen der beiden Metalle und ihrer Verbindungen betrachtet. Wenn auch die Reduktionstemperatur des Zinkoxydes und die Siedetemperaturen der verschiedenen Metallverbindungen und Metalle in einem gewissen Abstande voneinander liegen, woraus geschlossen werden kann, daß eine Trennung der beiden Metalle bzw. ihrer Verbindung voneinander möglich ist, so muß man doch berücksichtigen, daß die angegebenen Temperaturen für einen Gleichgewichtszustand gelten, daß aber in der Praxis ein ständiger und stark bewegter Gasstrom den Ofen oder Apparat durch-

zieht, der die entstehenden flüchtigen Produkte sofort entfernt und das Gleichgewicht andauernd stört. So wird die Reduktion des Zinkoxydes schon bei ziemlich niedrigerer Temperatur, als man sie in der Praxis im großen verwendet, erfolgen und *Zn* entstehen. Außerdem beginnen die Metalle und Metallverbindungen schon weit unter ihren Siedepunkten zu verdampfen. Es werden also dann das *Zn* und das *Pb* bzw. ihre Verbindungen, soweit sie flüchtig sind, nebeneinander verdampfen, so daß man bei den Verblaseprozessen stets ein gemischtes Produkt von Blei und Zink, Bleioxyd und Zinkoxyd u. s. w. erhält.

Man hat schon ziemlich zeitig versucht, aus Erzen, die an *Zn* zu arm waren, als daß sie dem Destillationsverfahren unterworfen werden konnten, oder die bei der Gewinnung von anderen nutzbaren Metallen wegen ihres Zinkgehaltes Schwierigkeiten bereiten, das Zink zu entfernen.

In Deutschland hat man schon im Jahre 1865 zu Muldenhütten in Sachsen begonnen, aus blendigen Erzen im Flammofen das Zink in Zinkoxyd überzuführen und es in Flugstaubkammern aufzufangen (R. HOFFMANN, Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen auf das Jahr 1904). Das Entzinken der Erze gelang, aber der erhaltene Flugstaub eignete sich nicht zur Verwendung als Farbe, und das erzeugte Zinkweiß vermochte nicht mit dem Bleiweiß in Konkurrenz zu treten. Auch bereitete die Verarbeitung des Zinkoxydes in dem Zinkdestillationsofen unter den damaligen Verhältnissen derartige Schwierigkeiten, daß man die entsprechenden Versuche wieder aufgab. Der Prozeß der Entzinkung im Flammofen ist in Muldenhütten bis zum Jahre 1878 in Betrieb gewesen; eine Verwertung des erzeugten Zinkoxyds fand aber nicht statt.

In den Vereinigten Staaten hat schon vorher, seit dem Jahre 1853, WETHERILL in New Jersey aus Frankliniterzen das *Zn* als Zinkoxyd ausgetrieben, um es als Zinkweiß zu verkaufen, während der Rückstand für die Spiegeleisengewinnung verwendet wird (*Engin-Mining Journ.* **64**, 100 [1897], ebenda **83**, 1033 [1907]). Das Erz wird, gemischt mit Anthrazit, auf Rosten durch Unterwind verblasen. Das *ZnO* wird durch den Anthrazit reduziert zu *Zn*, das verdampft. Der Zinkdampf oxydiert sich aber durch die Kohlensäure und den überschüssigen Sauerstoff der Ofengase zu *ZnO*, das, von den Gasen mitgenommen, aus diesen in einer Sackfilteranlage gewonnen wird.

Recht günstige Ergebnisse erzielte auch BARTLETT in den Vereinigten Staaten durch seinen nach ihm benannten Prozeß, dem der Gedanke zugrunde liegt, das *Zn* und *Pb* aus den Erzen auszutreiben und die wieder aufgefangene Mischung von Oxyden und Sulfaten als weiße Farbe, als einen Ersatz des Bleiweißes, zu verwerten, die sich damals auch recht gut in den Handel einführte (*Engin-Mining Journ.* 48, 94 [1889]; Trans. Amer. Journ. Mining **18**, 674 [1885]; *Mineral Industry* 5, 619 [1896]). BARTLETT arbeitete auf Rosten, die er für die Verarbeitung von an *Zn* reicheren Erzen verwendete, und in niedrigen Schachtöfen bei der Verarbeitung von an Zink ärmeren Erzen. Er stellte in seinem Schachtofenbetriebe fest, daß das *ZnO* beim Schmelzen in großen Mengen von basischen eisenhaltigen Schlacken aufgenommen wird, während sich bei sauren Schlacken die Zinkoxydaufnahme vermindert, u. zw. in direktem Verhältnis zur Kieselsäurezunahme, daß Kalk zwar bis zu einem bestimmten Grade die Aufnahme des Zinkoxyds unterstützt, daß aber über 10% *CaO* in der Schlacke auf das *ZnO* in der Weise einwirken, daß sie es austreiben. Diese Beobachtung, daß eisenreiche Schlacken die Aufnahme des Zinkoxyds in diese unterstützen, daß kalkreiche Schlacken dagegen die Austreibung des Zinkoxyds bewirken, daß eine saure Schlacke der Aufnahme von *ZnO* durch die Schlacke entgegenarbeitet, daß weiter mit dem Zinkgehalt der Schlacke auch ihr Silbergehalt steigt, das sind Beobachtungen, die der Metallhüttenmann einerseits zur Gewinnung des Zinks im Sinne der Verwertung und Unschädlichmachung desselben und andererseits zur möglichst günstigen Durchführung seines Schmelzprozesses zur Gewinnung von *Pb* und *Cu* nutzbar macht. Weiter gewinnt man in den Vereinigten Staaten bei der Verarbeitung von zinkhaltigen Bleierzen in Herdöfen blei- und zinkhaltige Flugstaube, die als Farbe in den Handel gebracht werden (Trans. Amer. Journ. Mining **18**, 674 [1885]).

Die Gewinnung von Zinkoxyd oder von Gemischen von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleisulfat findet seit Anfang dieses Jahrhunderts auch in Deutschland in immer wachsendem Maßstabe, namentlich zur Verarbeitung von alten Haldenschlacken mit hohen Zinkgehalten und von zinkreichen Schlacken aus dem Bleihüttenbetrieb, Anwendung. PAPE war es, der zuerst die Entzinkung der zinkreichen Schlacken aus den Betrieben der Verarbeitung der komplexen Erze des Rammelsberges in Oker mit Erfolg im großen durchgeführt hat (*Glückauf* **46**, 237 [1910]; **47**, 1728 [1911]; *Engin-Mining Journ.* **89**, 819 [1910]; *Metall u. Erz* **27**, 258 [1930]). Er arbeitete in kleinen, den Dampfkesselfeuerungen ähnlichen Apparaten mit wassergekühlten Rosten und Unterwind, also nach dem von WETHERILL geschaffenen Prinzip, wenn auch in wesentlich verbesserten Apparaten und unter gleichzeitiger Nutzbarmachung der Wärme des bei dem Reduktionsprozeß verwendeten Brennstoffes. Das Verfahren ist in der gleichen Weise, wie es von PAPE geschaffen worden ist, noch heute auf den Unterharzer Werken zu Oker in Anwendung. Bei der

Einrichtung seines Betriebes auf den METALL- UND FARBWERKEN zu Oker benutzte dann PAPE niedrige Schachtöfen mit Wasserkühlung der Ofenwandungen und der Roststäbe sowie mit Schlitzen, durch die der Wind in den Ofen eingeführt wird. Die Anlage war bis vor kurzem noch nach diesem Verfahren in Betrieb.

Beide Grundformen der zur Entzinkung von Erzen, Schlacken u. s. w. verwendeten Apparate, wassergekühlte Roste einerseits und niedrige Schachtöfen andererseits, sind in Deutschland von anderen Werken übernommen und ausgebildet worden.

Auf der HANS-HEINRICH-HÜTTE bei Langelsheim am Harz nahm man die Entzinkung im Flammofen wieder auf (*Metall u. Erz* **12**, 69 [1905]). Man verschmolz alte, zinkreiche Schlacken des Unterharzes nach dem Verfahren von SCHMIDT und DESGRAZ im Schachtofen auf Stein und Schlacke und stach die letztere in einem Flammofen ab, in dem man sie mit Reduktionsmitteln und Kalk bei möglichst hoher Temperatur zum Austreiben des *Zn* behandelte, also in ähnlicher Weise, wie man in Muldenhütten arbeitete. Die Zinkoxyd enthaltenden heißen Gase wurden zur Erzeugung von Wasserdampf ausgenutzt und in BETH-Filtern filtriert. Der Betrieb der Entzinkung in dieser Weise im Flammofen ist an der ungeeigneten Bauart des verwendeten Flammofens und infolge der pekuniären Schwierigkeiten, unter denen die die Hütte betreibende Gesellschaft litt, gescheitert. Die Hütte ist während des Krieges in den Besitz einer anderen Firma übergegangen, die das Schachtofenprinzip verwendet. Für die Entzinkung von Meggener Kiesabbränden wurde im Lennetale eine Anlage mit Flammöfen, SIEMENS-MARTIN-Öfen, errichtet; sie kam aber schon während des Krieges, noch ehe sie zu einem geordneten Betriebe gelangen konnte, zum Erliegen.

Um 1914 waren die beiden zuerst erwähnten Verfahren der Entzinkung von Materialien, die Verfahren der Verarbeitung auf Rosten und in Schachtöfen, in Deutschland schon ziemlich weit verbreitet. Bei beiden Verfahren werden die zu entzinkenden Materialien in den Schmelzfluß oder in einen halbgeschmolzenen Zustand übergeführt. Die beiden Verfahren eignen sich also fast nur für schmelzbare Materialien, da bei schwer schmelzbaren oder unschmelzbaren Materialien Zuschläge gegeben werden müssen, um die Massen zu verflüssigen, wodurch der Prozeß verteuert und die Zinkverluste vermehrt werden. Die zu entzinkenden Erze selbst müssen möglichst in grobstückiger Form verwendet werden, und wenn sie in dieser Form nicht vorliegen, so müssen sie brikettiert werden, was natürlich mit gewissen, nicht unerheblichen Kosten verbunden ist, auch wenn man nicht so sorgfältig hergestellte Briketts verwendet, wie dies in Oker geschieht, wo man das teure Pech als Bindemittel benutzt. Ferner gelingt meist die Entzinkung geschmolzener Materialien im Dauerbetriebe nicht sehr weit, da eine gleichmäßige Entzinkung dieser geschmolzenen Massen praktisch nicht möglich ist; es enthalten also die Rückstände immer gewisse, nicht unerhebliche Mengen *Zn*. Schließlich ist der Verbrauch an hochwertigen Brennstoffen, namentlich Koks, sehr hoch. Es war durch diese Nachteile der beiden Verfahren die untere Grenze des Zinkgehaltes des zu verarbeitenden Materiales, bei der sich eine Entzinkung wirtschaftlich noch lohnte, noch ziemlich hoch gesetzt. So nahm man im Jahre 1914 z. B. an, daß sich zinkhaltige Schlacken erst bei 14% *Zn* und darüber wirtschaftlich nach diesen Verfahren entzinken lassen.

Versuche, derartige Materialien durch Verblasen in Konvertern, wie sie beim HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren verwendet werden, auf *Zn* zu verarbeiten, die von verschiedenen Seiten unternommen wurden, sind gescheitert, beziehentlich nicht in der Praxis zur Einführung gelangt. Dagegen hat das 1916 zur Einführung gelangte Verfahren des Verblasens von Messing und anderen Legierungsmaterialien u. s. w. im Kupferkonverter nach dem Verfahren von KNUDSEN sich als praktisch und wirtschaftlich vorteilhaft erwiesen.

Der Mangel an Zinkerzen nach 1918 führte in Deutschland in verstärktem Maße zu dem Gedanken, Halden von Rückständen der Galmeiaufbereitungen zu verarbeiten, wie sie in großen Mengen, insbesondere in Oberschlesien, zur Verfügung standen. Für die Verarbeitung dieser Materialien war es naheliegend, das Schachtofenverfahren zu verwenden, soweit bei diesem Prozeß eine Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit durch einen entsprechenden Zinkgehalt zu erwarten war.

Für solche Erze, die zu arm an Zink waren, um sie der Destillation zu unterwerfen, die aber andererseits für das Verblasen im Schachtofen wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit nicht in Frage kamen, also für die erwähnten Galmeihalden u. s. w., schlug JOHANNSEN dem Verfasser die Verwendung des Drehrohrofens vor. Die mit diesen Materialien in dem Drehrohrofen der Versuchsanstalt des KRUPP-GRUSONWERKS, Magdeburg-Buckau, ausgeführten Versuche führten zu so erfolgversprechenden Ergebnissen, daß man die JOHANNSEN unterstellte Versuchsanstalt für die besonderen Zwecke des neuen Verfahrens ausbaute. Das Verfahren wurde wegen der Art der Bewegung des Materiales durch den Drehrohrofen, das sich durch den Drehrohrofen hindurchwälzt, sich ständig durchmischend und bewegend, W ä l z v e r f a h r e n genannt. Schon vor JOHANNSEN hat man die Verwendung des Drehrohrofens für den Entzinkungsprozeß vorgeschlagen. Von allen diesen Patenten kommt das *D. R. P.* 252 195 [1910] von DEDOLPH und das *D. R. P.* 290 013 [1913] der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., der Arbeitsweise des Verfahrens von JOHANNSEN am nächsten (s. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **26**, 9 [1929]). Die beiden Patente waren aber keine vollständige Lösung des Problems, da sie den 3 Bedingungen, wie sie für eine gute Verflüchtigung der Metalle gegeben sind und denen beim Wälzverfahren voll und ganz entsprochen wird, nur zum Teil genügten. Die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT kam dann in Zusammenarbeit mit der *I. G.* bei ihren weiteren Arbeiten zu ähnlichen Ergebnissen wie das GRUSONWERK (SPECKETER, *D. R. P.* 266 221 und 288 282). Die Versuche wurden trotz nicht ungünstigen Verlaufes nicht fortgesetzt. Unabhängig davon ist also das Wälzverfahren durch das GRUSONWERK aufgenommen und entwickelt worden. Nachträglich kam es zu einer Verständigung der beiden Gruppen, auf Grund deren das Wälzverfahren zur Verarbeitung von Erzen mit flüchtigen Metallen heute gemeinsam von dem GRUSONWERK und der METALLGESELLSCHAFT A. G. behandelt wird (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **26**, 10 [1929]).

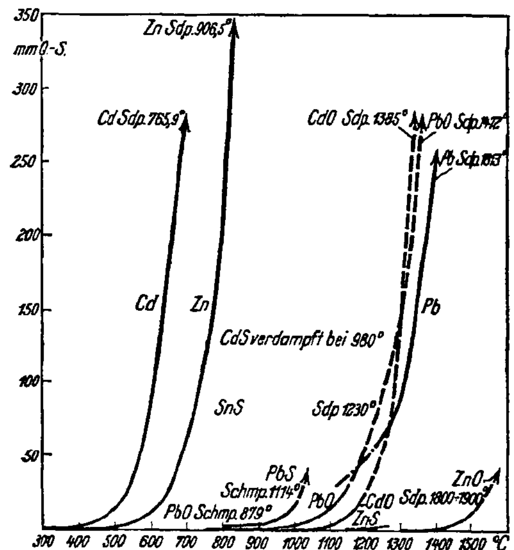


Abb. 233. Flüchtigkeitskurven der Metalle *Pb*, *Zn*, *Cd*, ihrer Oxyde und Sulfide.

D a s W ä l z v e r f a h r e n. Mit der Bezeichnung „Wälzverfahren“ (F. JOHANNSEN, *Metall u. Erz* **24**, 249 [1927]; ebenda **24**, 425 [1927]; R. HOFFMANN, Transactions of the Americans Institute of Mining and Metallurgical Engineers [1927]; Mining a. Metallurgy **9**, 8 [1928]; *Metall u. Erz* **26**, 4 [1929]; *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **74**, 1041 [1930]; BARTH, *Metall u. Erz* **26**, 561 [1929]; *Ztschr. angew. Chem.* **43**, 247 [1930]; Bericht über die Wälzbesprechung vom 15. Oktober 1929, *Metall u. Erz* **27**, 25 [1930]; W. E. HARRIS, Canadian Mining Journal 1932)), welche sich ursprünglich nur auf die Verarbeitung von zinkhaltigen Materialien im Drehrohrofen bezog, faßt

man jetzt als Sammelbezeichnung eine Reihe bei der FA. KRUPP-GRUSONWERK A. G., Magdeburg-Buckau, geschaffener metallurgischer Verfahren zusammen, die vorwiegend der Verflüchtigung von Metallen oder Metallverbindungen aus Erzen, Rückständen, Schlacken u. s. w. dienen.

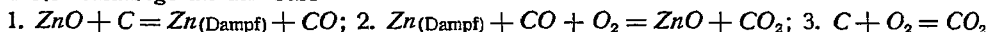
Die Grundlage des Verfahrens ist also die Verflüchtigung verflüchtigbarer Metalle, Metalloxyde und Metallsulfide. Das Diagramm, Abb. 233, das auf Grund der Veröffentlichungen von KOHLMEYER und FEISER (*Metall u. Erz* **26**, 62, 271 [1929]) für den vorliegenden Zweck aufgestellt worden ist, und die nach KOHLMEYER wiedergegebenen Werte, Zahlentafel, kennzeichnen das Verhalten der wichtigsten für die bisher durchgeführten Arten des Wälzverfahrens in Frage kommenden Verbindungen.

Verhalten der Metalle, ihrer Oxyde und Sulfide bei höheren Temperaturen nach den Angaben von KOHLMEYER.

	Schmelzpunkt	Verdampfung				*Schmelzpunkt*	Verdampfung		
		Beginn °C	°C	*Kp* °C			Beginn °C	°C	*Kp* °C
Blei	327	.	—	1555	Cadmium	321	.	.	766
Bleioxyd	883	800	—	1475	Cadmiumoxyd	—	900	.	1390
Bleisulfid	1112	.	950	—	Cadmiumsulfid	—	.	980	—
Zink	419	.	.	906	Zinn	232	.	.	2270
Zinkoxyd	—	1300	.	>2000	Zinnoxyd	—	1500	.	.
Zinksulfid	—	.	1182	.	Zinnsulfid	870	.	830	—

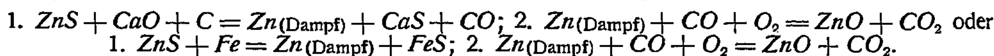
Erhitzt man ein das Blei als Sulfid oder Oxyd enthaltendes Erz in oxydierender Atmosphäre, so dürfte das Bleisulfid zum größten Teil zunächst abrösten und dann als Bleioxyd verdampft werden. Führt man die Erhitzung in neutraler Atmosphäre aus, so verflüchtigen sich Bleisulfid und Bleioxyd als solche, während in reduzierender Atmosphäre das Bleisulfid unverändert verdampft wird und Bleioxyd gegebenenfalls zu *Pb* reduziert und als solches verdampft und sekundär durch das Hinzutreten von Luft in Bleioxyd übergeführt wird. Bleisulfat als solches verflüchtigt sich nicht, kann aber durch sekundäre Reaktionen in Bleisulfid, Bleioxyd und Blei übergeführt werden, die sich dann verflüchtigen.

Was die Zinkverbindungen anbelangt, so sind Zinksulfid und Zinkoxyd in den in Betracht kommenden Temperaturen in neutraler Atmosphäre nur wenig oder nicht flüchtig, während das metallische Zink schon unter seinem *Kp* 906° verdampft. Bei Gegenwart von Kohlenstoff in den Rohstoffen wird *ZnO* zu *Zn* reduziert, das verdampft und dann sekundär durch den Sauerstoffgehalt oder Kohlensäuregehalt der Gase



1. $ZnO + C = Zn\text{(Dampf)} + CO$; 2. $Zn\text{(Dampf)} + CO + O_2 = ZnO + CO_2$; 3. $C + O_2 = CO_2$

zu Zinkoxyd oxydiert wird. Zinksulfid kann durch Nebenreaktionen, z. B. durch Kalk oder Eisen, zerlegt werden zu Zink, das als solches verflüchtigt und sekundär zu Zinkoxyd oxydiert wird, unter Bildung von Calciumsulfid und Eisensulfid nach den Gleichungen



1. $ZnS + CaO + C = Zn\text{(Dampf)} + CaS + CO$; 2. $Zn\text{(Dampf)} + CO + O_2 = ZnO + CO_2$ oder
1. $ZnS + Fe = Zn\text{(Dampf)} + FeS$; 2. $Zn\text{(Dampf)} + CO + O_2 = ZnO + CO_2$.

Zinksulfat kann durch sekundäre Reaktionen in Zinkoxyd und Zinksulfid übergeführt werden, die sich, wie angegeben, verhalten.

Gemische von Zink- und Bleisulfiden werden, wenn man der Beschickung Kohlenstoff beimischt, im Gasstrome ein Gemisch von Zinkoxyd und Bleioxyd sowie Bleisulfat liefern. Erhitzt man aber Zinkoxyd und Bleioxyd ohne Zuschlag von Kohlenstoff in neutraler oder oxydierender Atmosphäre, so wird nur das Blei als Oxyd im Gasstrome enthalten sein, während das Zinkoxyd im Rückstande verbleibt.

Man kann also aus Zink und Blei enthaltenden Rohstoffen unter Beimischung von Kohlenstoff durch Erhitzen, erster Arbeitsgang, beide Metalle zur Verflüchtigung bringen, während man das als Flugstaub erhaltene Gemisch von Zinkoxyd und Bleioxyd durch eine Erhitzung ohne Kohlenstoff, zweiter Arbeitsgang, in Bleioxyd, das mit den Gasen abgeführt wird, und Zinkoxyd, das in den Rückständen verbleibt, wobei es gleichzeitig gesintert wird, trennen kann. Nur Blei als Sulfid und Carbonat enthaltende Stoffe liefern das Blei als Oxyd und Sulfat in den Gasen.

Sind neben den Blei- und Zinkverbindungen gleichzeitig Cadmiumverbindungen in dem Ausgangsstoff enthalten, so gehen sie bei dem ersten Arbeitsgang mit in den Flugstaub, und das erhaltene Cadmiumoxyd wird bei dem zweiten Arbeitsgang im wesentlichen in dem bleihaltigen Flugstaub enthalten sein. Es ist auch weiter eine Trennung von *Cd* und *Zn* aus einem die Oxyde beider Metalle enthaltenden Gemische in ähnlicher Weise wie die Trennung von *Zn* und *Pb* in einem Zinkoxyd-Bleioxyd-Gemische möglich.

Die chemischen Reaktionen bei der Verarbeitung von Zinn enthaltenden Rohstoffen beruhen zur Hauptsache auf der großen Flüchtigkeit der Zinnsulfide.

Bei allen Verfahren, bei denen das Metall nach entsprechender Reduktion verflüchtigt wird, z. B. bei der Verflüchtigung des Zinks, sind 2 räumlich getrennte Vorgänge zu unterscheiden, nämlich die Reduktion der oxydischen Stoffe innerhalb der Beschickungsmasse und die Oxydation der durch die Reduktion entstandenen und aus der Masse heraustretenden Gase und Dämpfe oberhalb der Beschickungsmasse im Ofen selbst. Für die Durchführung der chemischen Reaktionen ist also nach den oben angegebenen Formeln kein Brennstoff erforderlich; es findet als Summe der verschiedenen Reaktionen lediglich eine einfache exothermische Verbrennung des als Reduktionsmittel zugeschlagenen Kohlenstoffes statt, deren Wärme zur Deckung der Wärmeverluste des Verfahrens zur Verfügung steht. Gleichzeitig vorhandene Bleiverbindungen werden im Sinne der oben angegebenen Reaktionen verflüchtigt. Anders liegen die Verhältnisse bei dem zweiten Arbeitsgang, der Trennung von Zinkoxyd und Bleioxyd, der nur eine Verflüchtigung des Bleioxydes darstellt, für die durch eine Feuerung die nötige Wärme zugeführt werden muß. Infolge der oxydierenden Atmosphäre des Ofens werden gleichzeitig Schwefel und Chlor aus dem Oxyd entfernt. Hält man bei diesem Arbeitsgange, um nicht zu harte Zinkoxydklinker zu erhalten, die Temperatur niedrig, so ist der Dampfdruck des Bleioxydes noch verhältnismäßig gering, und es wird das Blei aus dem Oxydgemisch nur unvollständig entfernt. Andererseits wird bei höherer Temperatur auch Zink verflüchtigt. Die Trennung der beiden Metalle wird also im Großbetriebe nicht vollständig werden.

Die Verarbeitung von Bleierzen nach dem Wälzverfahren ist ebenfalls eine einfache Verflüchtigung der Bleiverbindungen, und diese wird durch Erzeugung einer entsprechenden Temperatur bewirkt. Ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei der Verflüchtigung von Zinnerzen.

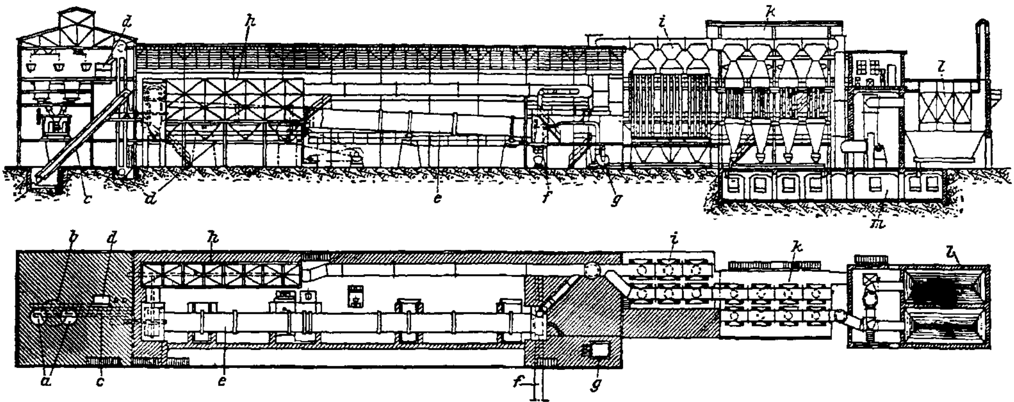


Abb. 234. Schematische Darstellung einer Wälzanlage.

a Mischbunker; *b* Kollergang; *c* Förderkette; *d* Flugstaubrückgabe; *e* Wälzofen; *f* Ofenaustrag; *g* Kohlenstaubanlage; *h* Flugstaubkammer; *i* Kühler; *k* elektrische Gasreinigungsanlage nach COTTRELL - MÖLLER, Röhrenapparat; *l* elektrische Gasreinigungsanlage nach COTTRELL - MÖLLER, Plattenapparat; *m* Absackraum für Oxyde.

Der Vorgang der Zinkoxyddarstellung nach dem Wälzverfahren verläuft in folgender Weise: Das mit Brennmaterial und gegebenenfalls mit Zuschlägen gemischte zinkhaltige Material wird in trockener, feuchter oder schlammiger Form kontinuierlich am oberen Ende der etwas geneigten Trommel des Drehrohrofens eingetragen und wandert in etwa 2^h in gleichmäßigem Gange durch den Ofen. Die zur Reaktion erforderliche Luft tritt am Austragskopf ein und durchzieht den Ofen im Gegenstrom zur Beschickung. Vom Aufgabekopf aus gehen die mit Zinkoxyd beladenen Abgase durch eine Flugstaubkammer und eine Gasleitung zur Niederschlagsapparatur einer elektrischen Gasreinigung oder einem Sackhause. Hinter der elektrischen Gasreinigung bzw. vor dem Sackhause steht ein Ventilator, der die Bewegung der Gase innerhalb des Systems bewirkt. Im Austragskopf ist eine Hilfsfeuerung vorhanden, deren Flamme mit der Reaktionsluft zusammen in den Ofen eintritt.

Die Wälzanlage. Die für das Wälzverfahren verwendete Anlage ist aus der schematischen Darstellung in Abb. 234 ersichtlich.

Sie besteht im einzelnen aus folgenden Teilen:

1. Dem Drehrohrofen, in dem der Arbeitsgang der Verflüchtigung ausgeführt wird, 2. der Vorbereitungsanlage für den Arbeitsgang, bestehend aus der Zerkleinerung,

der Mischung und der Aufgabe der Mischung in den Ofen, 3. dem Austrage des Verarbeitungsrückstandes, 4. der Hilfsfeuerung und 5. der Gewinnung des Flugstaubes.

Der für die Ausführung des Wälzverfahrens gegebene und daher nach dem Vorschlage von JOHANNSEN verwendete Ofen ist der Drehrohrofen, Abb. 234 und 235, weil er den Grundbedingungen für die Verflüchtigung der Metalle, 1. Höhe der Temperatur, 2. Grad der Reduktionswirkung in der Masse und 3. Reaktionsdauer, am besten und am vollständigsten entspricht. Man war gezwungen, den von der Zementindustrie übernommenen Ofen anders zu gestalten, da ja der Drehrohrofen des Wälzverfahrens eine wesentlich andere Aufgabe zu leisten hat als beim Zementbrennen (R. HOFFMANN, *Metall u. Erz* **26**, 4 [1929]).

Eine große Schwierigkeit beim Betriebe der Wälzöfen bedeuten die Ansätze, die sich je nach den Verhältnissen in den verschiedenen Teilen des Ofens bilden können. Die Ursachen sind in der Hauptsache in der chemischen Zusammensetzung



Abb. 235. Drehrohrofen für das Wälzverfahren nebst Kondensationsanlage.

und dem physikalischen Verhalten der zu verarbeitenden Stoffe sowie in der Betriebsführung, wie z. B. den Zugverhältnissen u. s. w., bei den herrschenden Temperaturen zu suchen. Leicht schmelzende Beschickungen und aus ihnen ausseigernde Bestandteile werden leicht zu solchen Ansätzen Anlaß geben. Über die Gründe der Ansatzbildung und deren Beseitigung s. R. HOFFMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **74**, 1041 [1930]; *Metall u. Erz* **27**, 25 [1930].

Die Größe der Drehrohröfen ist im Laufe der Entwicklung ständig gesteigert worden. Von den ersten Anlagen mit einem Tagesdurchsatz von 40 bis 50 *t* ging man bald auf Öfen von 80 bis 120 *t* über, und in den neueren Anlagen baut man Öfen mit einem durchschnittlichen Tagesdurchsatz von 200 *t* und mehr. Der Ofen wird bis jetzt in etwa 3 Größen gebaut. Der größte, 40 *m* lange Ofen hat einen lichten Durchmesser des Eisenmantels von 2,75 bis 3 *m*. Bei der bisher gebräuchlichen Größe sind im allgemeinen die entsprechenden Maße 40 *m* Länge, 2 bis 2,5 *m* lichter Durchmesser des Eisenmantels. Eine kleinere Ofenbauart von 30 *m* Länge, 2 *m* lichtem Durchmesser des Eisenblechmantels oder geringeren Abmessungen wird außer für Versuchszwecke und kleinere Anlagen im besonderen für das Sintern des Zinkoxydes gebaut.

Ein sehr wichtiger Teil des Drehrohrofens, dessen Erprobung zunächst Schwierigkeiten bereitet hat, ist die Ausmauerung, das Futter, des Ofens. In der Praxis haben sich im allgemeinen Schamottesteine mit etwa 42 bis 45% Al_2O_3 bewährt. Sie müssen mechanisch sehr fest sein; man muß dem Rohstoff zu ihrer Herstellung eine entsprechende Körnung geben und die Steine unter einem entsprechenden Druck pressen und schließlich gut brennen, derart, daß sie im Ofen nicht nachschwinden. Auch dürfen die Steine im Ofen nicht erweichen; aber es dürfen im Ofen auch nicht Schalen abspringen, was natürlich auch leicht bei zu schnellem Erhitzen des Ofens eintreten kann. Man verwendet hochfeuerfeste Schamottesteine, unter hohem Druck gepreßte Steine, u. s. w. je nach der Art

des zu verarbeitenden Materiales (*Metall u. Erz* 27, 25 [1930]). Unter gewissen Verhältnissen hat sich auch die Aufgabe einer besonderen Beschickung, die im Ofen eine künstliche Schutzschicht bildet, welche in gewissen Zeitabständen erneuert werden muß, als vorteilhaft erwiesen. Für Beschickungen mit mehr als 25% Eisen wird ein Ofenfutter aus Magnesit verwendet.

Von großer Bedeutung für den Verlauf des Verfahrens ist die Vorbereitung der Stoffe für den eigentlichen Arbeitsgang im Drehrohrofen, die aus 3 einzelnen Vorgängen, dem Zerkleinern, dem Mischen und dem Beschicken besteht; Einzelheiten s. JOHANNSEN, *Metall u. Erz* 24, 425 [1927]; HOFFMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 74, 1043 [1930].

Zwischen Ofen und Kondensationsanlage schaltet man einen Turm oder besser einen Zyklon zum Niederschlagen des mitgerissenen Flugstaubes, der dem Ofen wieder zugeführt wird, und eine Kühlanlage, entweder einen Röhrenkühler oder einen Kühlturm, ein. Für die Gewinnung des Flugstaubes aus den Abgasen stehen die elektrische Gasreinigung (s. Blei, Bd. II, 464; Elektrofilter, Bd. IV, 388), die Sackhausanlage (s. Blei, Bd. II, 463) und die Intensivfilteranlage, bestehend aus Sackfiltern mit selbsttätig arbeitender Ein- und Ausschaltung und Reinigung, zur Verfügung. Die Wahl der Art der Kondensationsanlage hängt von den jeweiligen Verhältnissen ab. Für die Abbeförderung des Flugstaubes aus den Kondensationsanlagen hat sich am besten die Druckluftbeförderung bewährt.

Verarbeitung und Verwertung der Flugstaube. Der in der Kondensationsanlage gewonnene Flugstaub gelangt zur Weiterverarbeitung. Das im Wälzverfahren erzeugte Zinkoxyd wird zum größten Teil für die Zinkgewinnung im Destillationsprozesse verwandt. Da der erhaltene Flugstaub außerordentlich voluminös ist und sich zum Beschicken der Muffeln des Zinkdestillationsverfahrens daher wenig eignet, wird er meist in Drehöfen oder in DWIGTH-LLOYD-Apparaten, unter Umständen gemeinsam mit Zinkerzen, gesintert. Das Sintern im Drehrohrofen hat noch den wesentlichen Vorteil, daß durch die Erhitzung des Zinkoxyd-Bleioxyd-Gemisches in ihm ohne Zuschlag von Koks das Bleioxyd verflüchtigt wird, das für sich gewonnen und auf *Pb* zugute gemacht wird, während das *Pb* sonst den verlustreichen Gang durch die Zinkdestillation und die Zinkraffination gehen müßte. Ferner wird durch den Sintervorgang das *Zn* von dem *Cd* getrennt. Das Sintern des Zinkoxydes ist auch dann von Vorteil, wenn es elektrolytisch auf Zink verarbeitet werden soll, wie das jetzt immer mehr gebräuchlich wird. In diesem Falle ist die dabei auftretende Entfernung des Chlors und die Umwandlung des 2wertigen Eisens in 3wertige Form mit Rücksicht auf die Reinigung der Zinklaugen für die Elektrolyse günstig.

Das im Wälzverfahren erzeugte Zinkoxyd wird nur in Ausnahmefällen unmittelbar als Farbe verwendet, aber es dient vielfach als Ausgangsstoff für die Herstellung von Zinkfarben. Das Bleioxyd, das man einerseits als Wälzerzeugnis aus armen Bleierzen (s. Blei, Bd. II, 450), andererseits beim Sintern des Zinkoxyd-Bleioxyd-Gemisches als Flugstaub gewinnt, wird im Schachtofen entweder für sich allein oder gemischt mit Bleierzen auf Blei verschmolzen.

Die verarbeiteten Materialien. Die Hauptmenge der Rohstoffe des Wälzverfahrens sind zinkhaltig, u. zw. galmeihaltige Erze und Haldenrückstände der Aufbereitung, die man entweder ihres geringen Metallgehaltes wegen nicht gewonnen hat oder als minderwertig angesehen hat. Weiter werden verarbeitet Abfälle und Zwischenerzeugnisse hüttenmännischer Betriebe, so Messingaschen, Räumaschen von der Zinkdestillation, zinkhaltige Kiesabbrände, Elektrolysenrückstände, zinkhaltige Schlacken und ähnliche Stoffe, die bisher gar nicht oder nur mit verhältnismäßig geringem wirtschaftlichem Erfolge auf Metall verarbeitet worden sind. Die armen Bleierze von Mechernich, Knottenerze, deren Verwertung früher wirtschaftlich nicht mehr möglich war, können mit Hilfe des Wälzverfahrens noch mit wirtschaftlichem Erfolge auf Blei verarbeitet werden (s. Blei, Bd. II, 450).

Die beiden nachfolgenden Zusammenstellungen von Zahlen aus dem Betriebe von Wälzanlagen charakterisieren das Wälzverfahren in der Praxis, mit Hilfe dessen

jetzt jährlich aus etwa 1,2 Million. *t* Rohstoffe der angegebenen Art rund 125000 *t* Zinkoxyd und 20000 *t* Bleioxyd erzeugt werden.

I. Verarbeitung von Galmei. Analyse des Erzes: 17,3 *Zn*, 6,7 *Pb*, 11 SiO_2, 2,5 *FeO*, 8 *S*, 8,5 Al_2O_3, 3,4 *MgO*, 4,4 *BaO*, Glühverlust 16,8%; Ofenmasse 2 *m* Durchmesser und 40 *m* Länge; Durchsatz des Ofens in 24 h 93 *t*; Erzeugung an Zinkoxyd 25,3 *t*; Ausbringen an Zink im Oxyd 92,6%; Verluste an Zink im Austrag 7%; unnachweisbarer Verlust 0,4%; Zinkoxyd, enthaltend 57,8% *Zn* und 15% *Pb*; Temperatur in der Reaktionszone 1180–1220°; Temperatur im Ofenfuchs 500–700°; Koksverbrauch 25–28%; Kohlenverbrauch 1–3%; Gasmenge im Ofen 80–150 m^3/Min. bei 0°; Gasmenge im Sackhaus 300–400 m^3/Min. bei 0°.

II. Verarbeitung von Bleischachtofenschlacken. Analyse der Schlacke: 16–22 *Zn*, 1–2 *Pb*, 26–31 *Fe*; 6–8 *S*, 16–18 SiO_2, 2–4 Al_2O_3, 4–6 *CaO*, 1–2 *Cu*; Ofenmasse: 2 Öfen, je 30 *m* lang, mit 2 *m* äußerem Durchmesser; Durchsatz des Ofens 51 *t*; Erzeugung an Zinkoxyd in 24 h 12,3 *t*; Ausbringen des Zinks im Oxyd 85%; Verluste an Zink in den Klinkern 11%; unnachweisbarer Verlust 4%; Entzinkte Klinker: 22–29% SiO_2, 25–32% *Fe*, 4–6% Al_2O_3, 5–7% *CaO*, 2% *Cu*, 1–3% *Zn*, 5–8% *S*, 7–10% *C*; Zinkoxyd, enthaltend 65–68 *Zn*, 7–9 *Pb*, 1 *S*, 0,12 *Cl*; Koksverbrauch 33–35%, hoch gehalten, um leichtflüssige Massen – Schwefeleisen – aufzusaugen; Ölverbrauch 1,1 *kg* auf 1 *t* Schlacke; Temperatur in der Reaktionszone 1120°–1140°; Temperatur der Abgase beim Austritt 500–600°; Gasmenge im Ofen 30–60 m^3/Min. bei 0°; Gasmenge in der Filteranlage 550 m^3/Min. bei 0°.

Die Verfahren des Verblasens auf Rosten, in Schachtöfen und in Flammöfen. Als weitere Verfahren für die Gewinnung von Zinkoxyd, die heute noch in Anwendung stehen bzw. für den praktischen Betrieb in Frage kommen, sind noch zu erwähnen, das Verblaseverfahren auf Rosten, Verfahren von WETHERILL und Verfahren von PAPE, das Verblaseverfahren in Sinterschachtöfen, Verfahren von PAPE und Verfahren GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT, die Erzeugung von Zinkoxyd in Schmelzschachtöfen und schließlich die Verarbeitung entsprechender Materialien in Flammöfen.

Die Verfahren des Verblasens auf Rosten. Die beiden Verfahren von WETHERILL und von PAPE unterscheiden sich im wesentlichen durch die Beschaffenheit des aufgegebenen Materiales; beim ersten ist es nicht brikettiert, beim zweiten brikettiert. Beim WETHERILL-Verfahren wird auf den Rosten, die in einem Ofen von 3,60 *m* Länge in 2 Abteilungen zu je 12 halben Öfen zu einem gemeinsamen Ofenblock vereinigt sind, eine etwa 25 *mm* hohe Anthrazitschicht unter vorsichtiger Windzufuhr zur Glut angefacht und darauf auf 68 *kg* Heizanthrazit eine zusammengemischte Beschickung von etwa 75 *kg* Reduktionsanthrazit, 249 *kg* Franklinit, 41 *kg* Kalkstein aufgetragen. Die chemischen Vorgänge sind die gleichen wie beim Wälzverfahren: Innerhalb der Beschickung wird durch den Anthrazit der Beschickung das *ZnO* zu *Zn* reduziert, das, in Dampfform aus der Beschickung austretend, durch die Kohlensäure und überschüssige Luft zu Zinkoxyd oxydiert, vom Gasstrome weggeführt wird, aus dem es in Filteranlagen gewonnen wird. Der Entzinkungsprozeß wird durch die Regulierung des in den Ofen eingeblasenen Windes geregelt. Die Entzinkung eines Einsatzes dauert 6h, wobei 70–75% seines Zinkgehaltes in Zinkoxyd übergeführt werden. Das Verfahren wird zur Verarbeitung eines Frankliniterzes mit 22–25% *Zn*, 13–14% *Mn*, etwa 30% *Fe* auf den Werken der NEW JERSEY ZINC AND IRON COMPANY in Newark verwendet (Literatur S. 675).

Das Verfahren von PAPE (*Glückauf* **46**, 237 [1910]; *Metall u. Erz* **27**, 258 [1930]) beruht auf ähnlicher Grundlage wie das von WETHERILL. Das Material wird in Brikettform verwendet; der Betrieb ist kontinuierlich. Das Gewölbe des Ofens liegt höher über den Rosten als beim WETHERILL-Ofen. Das Verfahren steht auf der OKERHÜTTE der UNTERHARZER BERG- UND HÜTTENWERKE, Oker, in Anwendung. Man verarbeitet nach diesem Verfahren die Bleischlacken der JULIUS- und der SOPHIENHÜTTE mit 20–25% *Zn* und Kupferschlacken der OKERHÜTTE mit etwa 17% *Zn*. Die Schlacke wird in Kugelmühlen gemahlen, getrocknet, mit Koksklein und Pech gemischt, mit überhitztem Dampf erhitzt und in Pressen brikettiert. Die Briketts, die 80% Schlacke, 16% Kokslösche, 3% Pech und 1% Wasser enthalten, kommen mit etwa 10% grobem Koks in die Oxydöfen. Diese besitzen wassergekühlte Roste, auf denen die Briketts, gemischt mit Koks, zur Verbrennung gelangen.

Die Verbrennungsluft wird unter den Rost eingeblasen. Die entzinkte Schlacke tropft durch den Rost hindurch in Förderwagen, die aus dem Ofen herausgefahren werden können.

Maße: TAFEL (l. c. S. 449). Jeder Ofen hat i. L. eine Breite von 1400 *mm*, eine Länge von 2000 *mm* und 1450 *mm* Höhe. Die vier Roststäbe, die in der Längsrichtung der Gewölbe liegen, sind 100 *mm* hoch, 130 *mm* breit. Die zwischenliegenden Schlitze haben je 50 *mm* Breite. Die Beschickungstüren des Ofens liegen 450 *mm* über dem Roste.

Die Öfen sind durch einen großen Steinkanal, in dem sich bereits ein Teil des in den heißen — 1200—1300° — Gasen enthaltenen Zinkoxyds niederschlägt, mit dem Abhitzekessel verbunden, der dazu dient, die Gase abzukühlen und gleichzeitig Dampf zu erzeugen. Die Gase gehen dann weiter durch ein System von Absetzkammern und anschließenden eisernen Türmen und Kanälen nach den Sackkammern, wo ein als Farbe verkäufliches Oxyd gewonnen wird, während das in den Türmen, Kammern, Kanälen abgeschiedene *ZnO* an Zinkhütten verkauft wird.

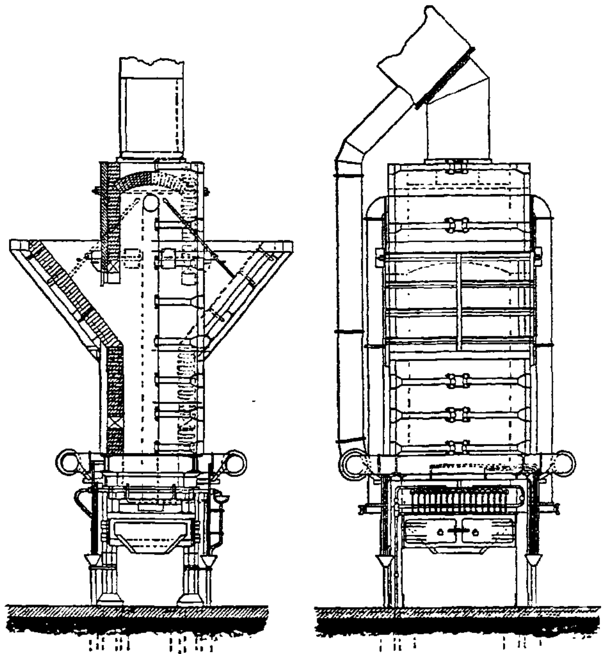


Abb. 236. Ofen zur Erzeugung von Zinkoxyd nach GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT.

Das Verblasen in Sinterschachtöfen. Von den Schmelzschachtöfen unterscheiden sich die Sinterschachtöfen dadurch, daß das Gestell nach unten zu durch einen luft- oder wassergekühlten Rost abgeschlossen ist, durch den das entzinkte Material nach unten in halbflüssiger oder teigiger Form abtropft. Die Höhe dieser Schachtöfen ist ziemlich gering, da man mit heller Gicht arbeitet, 2—4 *m* von Rost bis Gicht. Die Luftzuführung erfolgt bei dem Verfahren von PAPE durch seitlich angeordnete Schlitze, bei dem Verfahren GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT durch Düsen. Die Schmelzbeschickung besteht aus dem zu entzinkenden Material, dem Reduktionsmittel und ev. erforderlichen Zuschlägen und wird in Form von Briketts mit dem erforderlichen Schmelzkoks auf den Schmelzofen aufgegeben. Die Zuschläge, die man hier im Gegensatz zum Wälzverfahren geben muß, um die Beschickung zum Schmelzen zu bringen, richten sich nach der Art der zu verarbeitenden Materialien. Man erzeugt eine Schlacke, die genügend leichtflüssig ist, um eine möglichst weitgehende Entzinkung zu erreichen, aber auch nicht zu dünnflüssig sein darf, da sie dann zu rasch durch den Rost tropft, ohne daß eine genügende Entzinkung erfolgt. Die heißen — 1000° — Gichtgase gehen zu einer Abwärmeverwertung, die gleichzeitig zur Kühlung der Gase dient, und dann zur Abscheidung des Zinkoxydes.

Das Verfahren von PAPE in den sog. Schlitzöfen ist bzw. war in Anwendung bei den METALL- und FARBWERKEN, Oker, und in der Zinkoxydanlage der SILESIA, Lipine. Die Abb. 236 zeigt einen Ofen, wie er bei den VEREINIGTEN STAHLWERKEN, ABTL. SCHALKE, Gelsenkirchen, zur Ausführung des Verfahrens GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT (TAFEL, l. c. S. 451) in Anwendung stand.

Der Schachtofen besitzt einen Rost aus gekühlten Hohlstäben, auf dem die ganze Beschickung des Ofens ruht. Die Verblaseluft wird kalt oder vorgewärmt durch Düsen — dies ist das wesentliche Merkmal dieses Ofens — in den Ofen eingeblasen. Die Düsen sind in einem bestimmten Abstande über dem Roste an den Breitseiten des Ofens angeordnet. Die Abb. 236 zeigt eine Einrichtung, be

welcher die Vorwärmung der Luft durch die Abhitze der die Gicht verlassenden Ofengase nach dem Prinzip des Rekuperators erfolgt. Durch seitlich an der Gicht angesetzte Taschen erfolgt das periodische Setzen der Erzbrikelts bzw. des Schmelzkokses. Etwa unter dem Roste austretende Gase und Dämpfe werden durch ein Rohr der Gicht zugeführt, die sie absaugt. Das durch Reduktion aus der Beschickung erzeugte *Zn*, das aus der Beschickung an der Gicht austritt, verbrennt über dieser durch die überschüssige Luft und durch die bei der Verbrennung des Kokses erzeugte Kohlensäure zu *ZnO*. Die Gase des Ofens gehen durch eine große Staubkammer, in der sich grobes Oxyd niederschlägt, und durch Kanäle zur Kondensationsanlage des Zinkoxyds. Die Leistung des Ofens beträgt 8–10 *t* Erz in 24h, je nach der Art des Erzes und der Höhe des verwendeten Winddrucks. Dieser beträgt, je nach der Gichthöhe des Ofens, die 1–4 *m* beträgt, 200–400 *mm WS*. Der Kühlwasserbedarf des Rostes beträgt 5 m^3/h. Zweckmäßige Ofengrößen sind solche mit 70–100 *t* Durchsatz in 24h. Das Metallausbringen beträgt etwa 88%. Die Betriebsresultate werden durch die Zusammenstellung von CASPARI (TAFEL, l. c. S. 454) gekennzeichnet.

	1	2	3		1	2	3
Zn . . .	8,61	0,5–1,7	72,45–76,2	SiO_2 . .	14,75	22,16	0,21
Pb . . .	0,2–0,1	0,08–0,2	4,32–1,8	*CaO* . .	6,08	15,18	0,42
Cu . . .	–	–	0,01	Al_2O_3 . .	3,4	6,7	–
S	1	0,7	0,71	*MgO* . .	1,1	1,6	Spur
Fe_2O_3 . .	36,26	40,2	1,03	H_2O . .	10,5	–	–
Mn_2O_3 .	4,8	5,9	0,14				

1 Verarbeitetes Rohmaterial. – 2 Schlacke. – 3 Gewonnenes Zinkoxyd.

Schmelzschachtöfen. Man hat zur Entzinkung von Materialien auch die gebräuchlichen Schmelzschachtöfen verwendet. So verschmilzt man zinkhaltige Schlacken mit Kalkstein als Entzinkungsmittel (s. Bd. II, 435) im Schmelzschachtofen. BARTLETT verschmilzt zinkreiche, verhältnismäßig bleiarme Bleierze in niedrigen Schachtöfen, wobei er einen *Zn* und *Pb* enthaltenden dunklen Flugstaub erhält, den er durch einen nochmaligen Verflüchtigungsprozeß auf Farbe verarbeitet. In Gelsenkirchen hat man die zinkhaltigen Abbrände von Meggener Schwefelkies mit 40–42% *Fe*, 7–9% *Zn*, 12–15% SiO_2, 5% *S* gemeinsam mit zinkfreien Eisenerzen und Eisenschrott, die in solchen Mengen zugeschlagen werden, daß der Zinkgehalt der Beschickung etwa 5% beträgt, in eisernen Eisenhochöfen, BURGERS-Öfen, in reduzierender Atmosphäre auf Eisen verschmolzen, während ein Gemisch von *ZnO* und metallischem *Zn* in Staubform aus den Gichtgasen in einer elektrischen Gasreinigung abgeschieden wurde, das etwa 55% *Zn* enthielt.

Flammöfen. Auch der Flammofen (s. o.) ist verschiedentlich zur Entzinkung von Materialien, wie Schlacken, Kiesabbränden, in Anwendung gebracht worden.

Die Verarbeitung der Produkte der Verblaseverfahren.

Die Rückstände aller dieser Verblaseverfahren können dann auf ihren Gehalt an Edelmetallen, *Cu*, *Fe* u. s. w. verarbeitet werden.

Das durch das Verblasen erhaltene Flugstaubmaterial kann dem Zinkdestillationsprozeß zur Erzeugung von metallischem *Zn* zugeführt werden. Weiter werden weiße Sorten Flugstaub direkt als weiße Farbe verkauft, graue Sorten an Farbenfabriken zur Weiterverarbeitung auf Farben geliefert. Auf trockenem Wege kann man das Material nach dem Wälzverfahren in ein bleiarmes *ZnO*, das dann meist in den Destillationsbetrieb geht, und ein zinkarmes Bleioxyd, das in Bleihütten verarbeitet wird, trennen.

BARTH (*Metall u. Erz* **26**, 573 [1929]; s. Kupfer, Bd. VII, 139) verarbeitet den Mansfelder Flugstaub vom Erzschmelzen mit 20–21% *Pb*, 22–23% *Zn*, 16% *S*, 10% SiO_2, 0,04% *Ag* dadurch, daß er ihn ohne Zusatz von Koks, lediglich durch Beheizung des Wälzofens, also in oxydierender Atmosphäre, verflüchtigend behandelt, so daß das *Pb* verflüchtigt und in Form eines angereicherten Bleistaubes mit 50 bis 60% *Pb*, 5–10% *Zn* wieder kondensiert wird. Das *Zn* bleibt in den Ofenausträgen in einem Klinker, der 35–45% *Zn* und 1–2% *Pb* enthält. Der hochwertige Bleistaub wird dann im Schachtofen auf *Pb* verschmolzen. Zur Gewinnung

des *Zn* werden die Zinkklinker gemahlen und unter Zusatz von Kalk und Koks in einer zweiten Wälztrommel in reduzierender Atmosphäre verarbeitet, wobei das Zink in bekannter Weise verflüchtigt wird.

Die hüttenmännische Verarbeitung der komplexen Erze auf nassem Wege. Parallel zu diesem Bestreben, das *Zn* aus den komplexen Erzen auf trockenem Wege zu gewinnen, das in neuester Zeit, namentlich durch die Erfindung und Einführung des Wälzverfahrens, einen recht guten Abschluß gefunden hat, hat man auch versucht, die Frage der Verarbeitung komplexer Erze auf nassem Wege zu lösen. Man hat wohl keine Reaktion unversucht gelassen, die eine Trennung des *Zn* vom *Pb* auf nassem Wege ermöglichen konnte. In erster Linie waren es natürlich die Säuren, die man sich aus dem Erze selbst herstellen konnte, also Schwefelsäure und schweflige Säure, die zur Auflösung des Zinks benutzt wurden. Besonders die erste schien für diesen Zweck geeignet, weil man das Zinksulfat schon durch ein vorsichtiges Rösten des Erzes direkt erhalten kann und außerdem die Schwerlöslichkeit des Bleisulfates eine ziemlich einfache Trennung von Zink und Blei ermöglichte. Schwierigkeiten bereitete aber die Weiterverarbeitung der gewonnenen Zinksulfatlaugen. Um Zink in metallischer Form zu erhalten, muß man das Zinksulfat in Oxyd überführen, was gewisse Schwierigkeiten bereitet, und dann muß das erhaltene Zinkoxyd durch den Destillationsprozeß verarbeitet werden, der ja, wie oben gezeigt worden ist, wiederum hohe Verluste und hohe Kosten erzeugt. Eine direkte Fällung von metallischem *Zn* ist nicht möglich, da das Metall stark elektropositiv ist. Die Verwertung des Zinks in Form von aus den Laugen zu erzeugenden Zinkverbindungen ist auch nicht günstig, da diese Verbindungen in der Regel keinen hohen Handelswert besitzen und nur im beschränkten Maße Absatz finden. Die Frage der Verarbeitung der Zinksulfatlaugen auf metallisches Zink hat nun in neuester Zeit ihre Lösung durch Einführung der Zinkelektrolyse (s. S. 687) gefunden. Außer dem Weg der Trennung des Blei- und Zinkgehaltes der komplexen Erze durch Schwefelsäure und schweflige Säure hat man auch den Weg der Trennung mittels Salzsäure, Chlors, Salpetersäure, Alkalien und Ammoniaks versucht.

Die Vorschläge, mit *konz.* Schwefelsäure zu arbeiten, haben keinen praktischen Wert, da ja die Verwendung *konz.* Säure praktisch bezüglich der Apparaturfrage Schwierigkeiten bereitet.

Die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure zur Trennung von Zink und Blei bereitet keine erheblichen Schwierigkeiten, und die Vorschläge, die man in dieser Richtung gemacht hat, unterscheiden sich nur durch die Art der vorgeschlagenen Apparatur und die Art der Weiterverarbeitung der erhaltenen Laugen oder des erhaltenen Zinksulfates. Meistenteils wird bei diesem Verfahren der Schwefelsäurezusatz als eine Ergänzung des durch sulfatisierende Röstung erhaltenen Zinksulfates betrachtet, und es wird daher im allgemeinen von Erzen ausgegangen, welche bei niedriger Temperatur abgeröstet wurden. Die Auslaugung der gerösteten Komplexerze mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt heute im großen Maßstabe bei der Verarbeitung der Komplexerze auf Elektrolytzink.

Die ältesten Methoden der Gewinnung des Zinks auf nassem Wege beruhen auf der Herstellung des Zinksulfates auf dem Wege der sulfatisierenden Röstung mit nachfolgender Laugung und der Herstellung des Zinksulfates aus dem Erze vermittels Ferrisulfates. Im großen Maßstabe benutzt man die sulfatisierende Röstung in Haufen und nachfolgende Laugung der Erze mittels Wassers und Schwefelsäure zur Verarbeitung der sog. Bleierze des Rammelsberges bei Goslar auf der HERZOG-JULIUS-HÜTTE und der FRAU-SOPHIEN-HÜTTE (s. Blei, Bd. II, S. 418). Der aus den Zinksulfatlaugen durch Krystallisation gewonnene Zinkvitriol wird an Lithoponefabriken verkauft, während das gelaugte Erz in Schachtöfen auf Blei verschmolzen wird.

Vielfach ist auch versucht worden, die schweflige Säure als Lösungsmittel des Zinks zu verwenden. Die schweflige Säure wirkt auf Zinkoxyd ein, indem sie einerseits das in Wasser unlösliche $ZnSO_3$ und das in schwefligsaurem Zinkbisulfitwasser lösliche Zinkbisulfit bildet, $ZnO + 2\,SO_2 + H_2O = Zn(HSO_3)_2$. Aus der Lösung kann das Zink als Zinkmonosulfit durch Erhitzen der Laugen gefällt werden, wobei ein Teil des SO_2 entweicht. Die vorgeschlagenen Verfahren der Verwendung von schwefliger Säure zur Laugung von Komplexerzen gehen nach 3 Richtungen, u. zw. geht man 1. auf die Herstellung von Zinksulfat aus, oder 2. man benutzt die Erzeugung des Zinksulfits nur als Zwischenstadium, um zu Zinkchlorid zu gelangen, oder schließlich 3. man benutzt das Zinkoxyd lediglich zur Absorption von schwefliger Säure, um diese in reinem Zustande zu gewinnen.

Bei der Verwendung der schwefligen Säure als Lösungsmittel ist zu berücksichtigen, daß bei Benutzung einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure zum Laugen das Zinkoxyd als Zinkbisulfit in Lösung geht, das als wasserunlösliches Monosulfit ausfällt, wenn man die Lösung erhitzt und

dadurch die schweflige Säure der Lauge austreibt, daß dagegen bei einer Behandlung des Röstgutes mit schwefliger Säure und nachfolgender Laugung mit Wasser das Zink als Monosulfit im Erze zurückbleibt und nicht in Lösung geht. Das Zinksulfit ist nur in einer Lösung, die schweflige Säure enthält, löslich. Diese Verhältnisse sind bei einer großen Anzahl von Vorschlägen der Laugerei mit schwefliger Säure nicht berücksichtigt worden. In recht guter Weise machte die ERZVERWERTUNGS-G. M. B. H. (*D. R. P.* 284 982 [1913], *Metall u. Erz* 16, 568 [1919]) von der Umsetzung des gelösten Zinkbisulfites zu unlöslichem Monosulfit Gebrauch. Von der Beobachtung ausgehend, daß das erste Stadium des Lösungsvorganges, nämlich die Bildung von Monosulfit aus dem Zinkoxyd des Erzes, erheblich längere Zeit in Anspruch nimmt, als die Umwandlung des Monosulfites in Bisulfit, wird nach diesem Patent in folgender Weise gearbeitet. Das geröstete Erz wird zunächst mit einer Zinkbisulfitlösung behandelt, deren Menge so bemessen ist, daß das im Erz enthaltene Zinkoxyd gerade ausreicht, um sich mit dem in Lösung befindlichen Bisulfit zu Zinkmonosulfit umzusetzen. Infolgedessen wird Monosulfit niedergeschlagen, welches mit den übrigen Bestandteilen des Erzes vermengt bleibt. Das so vorbereitete Erz wird nun zusammen mit Wasser einem SO_2-Gasstrom entgegengeführt, wodurch eine Bisulfitlösung erzielt wird. Die Lösung wird nun vom unlöslichen Rückstande abgetrennt und zum Teil auf Zinkmonosulfit verarbeitet, während ein anderer Teil mit einer neuen Menge Röstgut in Berührung gebracht wird. Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß der erste Vorgang, der erheblich längere Zeit beansprucht, nämlich die Herstellung des Monosulfits, in einem geschlossenen Gefäß unter Anwendung eines Rührwerks vor sich gehen kann. Die Apparatur ist einfach, weil hierbei das Einleiten von Gas wegfällt. Die Behandlung einer Lösung mit solchen Gasmengen, wie sie die Röstgase liefern, kann praktischerweise nur in Waschtürmen geschehen, und erfahrungsgemäß wird hierbei nach den gewöhnlichen Verfahren nur eine verdünnte Bisulfitlösung erhalten. Wird aber nun das Monosulfit enthaltende Erz zusammen mit Wasser durch einen Absorptionsturm herabrieseln gelassen, so stellt dieses Monosulfit ein für schweflige Säure sehr geeignetes Absorptionsmittel dar, und es wird eine konzentrierte Bisulfitlösung erhalten, da die kurze Zeit, welche das Erz zum Durchlaufen des Turmes braucht, vollständig genügt, um die Röstgase von aller schwefligen Säure zu befreien. Eine Schwierigkeit hat sich bei der Verwendung des Verfahrens herausgestellt. Bei der Laugerei in Lösung gehende Kieselsäure kann durch Kochen der Lösung nicht zur Abscheidung gebracht werden, da sonst auch das Zinksulfit durch das Austreiben der schwefligen Säure mit niedergeschlagen wird. Die gelöste Kieselsäure bereitet bei der Weiterverarbeitung der Zinklaugen Schwierigkeiten. Die Zinksulfitlaugen lassen sich elektrolytisch auf Zink verarbeiten; man kann aus ihnen aber auch das Zinksulfit durch Erhitzen abscheiden und weiter verarbeiten.

Man hat sodann vorgeschlagen, das Zinksulfit durch Behandlung der Laugen mit Chloriden, wie Calciumchlorid u. s. w., in Zinkchlorid überzuführen, aus dessen Lösung man das Zink elektrolytisch fällen kann.

SCHNABEL hat das Zinkoxyd als Absorptionsmittel für die schweflige Säure verwendet, um diese unschädlich zu machen oder auf diesem Wege aus SO_2-haltigen Gasen eine konzentrierte schweflige Säure zu erzeugen, die dann auf Schwefelsäure oder auf flüssige schweflige Säure zugute gemacht werden kann. Das gebildete Zinksulfit wird bei dunkler Rotglut zersetzt, wobei das Ausgangsmaterial Zinkoxyd und schweflige Säure entstehen, die in dem erzeugten konzentrierten Zustande in der angegebenen Weise verwertet wird.

Die Verwendung von Salzsäure oder Chlor zur Behandlung komplexer Zinkbleierze ist vielfach vorgeschlagen worden, einerseits weil das in der Kälte sich ausscheidende Bleichlorid eine verhältnismäßig glatte Trennung der beiden Metalle ermöglicht, andererseits weil für elektrolytische Zwecke das Zinkchlorid besonders vorteilhaft erschien. Über eine Verwendung dieser Verfahren sowie von Trennungsverfahren mittels Alkalien ist aus der Praxis so gut wie nichts bekanntgeworden. Dagegen wird Ammoniak mit gutem Erfolge als Lösungsmittel für Zinkoxyd, namentlich für Erze mit säurelöslicher Gangart, verwendet.

Die Verarbeitung zinkhaltiger Schwefelkiese. Von einer großen Bedeutung, namentlich für Deutschland, ist die Zinkgewinnung aus zinkhaltigen Kiesabbränden und aus zinkhaltigen Laugen von der Verarbeitung kupferhaltiger Kiesabbrände. Die Kieslagerstätte von Meggen liefert große Massen von Kiesen mit 33–37% *Fe*, 4–11% *Zn*, 42–45% *S*, 8–11% SiO_2. Diese Kiese können für die Schwefelsäurefabrikation zugute gemacht werden; die Rückstände, Abbrände, im wesentlichen Eisenoxyd, lassen sich nicht auf Eisen verarbeiten, denn sie enthalten zu große Mengen *Zn*, als daß man sie im Eisenhochofen verschmelzen könnte. Das in dem Ofen entstehende Zinkoxyd zerstört das Mauerwerk der Öfen und verengt durch Bildung von Ofenansätzen den Ofenquerschnitt immer mehr, bis der Ofen außer Betrieb gestellt werden muß. Die Kiesabbrände mußten daher meist auf die Halden als wertlos abgestürzt werden, und nur gewisse Mengen (s. Zinkfarben, Bd. X, 703) werden in den Lithoponefabriken chlorierend geröstet und gelaugt. Über die Versuche von HÖPFNER, aus diesen Zinkchloridlaugen Elektrolyt-Zink zu gewinnen, s. S. 688. In Gelsenkirchen hat man, wie S. 683 beschrieben, die Kiesabbrände von Meggener Kiesabbränden in eisernen Eisenhochöfen von BURGERS auf Eisen verschmolzen und das Zink als Flugstaub aus dem Gichtgas in einer elektrischen Gasreinigung als Zinkoxyd gewonnen. Das Verfahren ist gegenwärtig

Diaphragmen (Fernhalten des Chlors von den Kathoden) und Kohleanoden elektrolysiert. Die Entwicklung des Chlors und die Notwendigkeit seiner Verwertung ist eine unbequeme Zugabe jeder Chloridelektrolyse. Die einzige deutsche Chloridelektrolyse wurde von HÖPFNER zu Fürfurth a. d. Lahn gegen Anfang dieses Jahrhunderts betrieben. Als Rohstoffe dienten: Abgeröstete zinkhaltige Schwefelkiesabbrände aus Meggen mit 10—12% *Zn*. Diese wurden mit 18—22% Kochsalz bei schwacher Rotglut 20—22^{h} lang in Muffeln geröstet und dann mit Wasser ausgelaugt, wobei neben Zinkchlorid Chlornatrium, Natriumsulfat u. s. w. in Lösung geht. Das Na_2SO_4 wurde durch Ausfrieren bei etwa -5^0 abgeschieden, die Laugen gereinigt und die Zinklösung von 9—9,5% *Zn*-Gehalt elektrolysiert. Die Bäder waren V-förmig (Spitze nach unten), aus Holz und enthielten rotierende scheibenförmige Kathoden auf gemeinsamer drehbarer Welle; die Diaphragmen waren aus nitrierter Baumwolle. Die Anlage bestand aus 60 Bädern zu je 1000 *Amp.* Über Einzelheiten s. GÜNTHER [1906]. Eine etwa gleichzeitig gebaute englische Anlage von BRUNNER, MOND & Co., wurde vor einigen Jahren stillgelegt. Über Verbesserungsvorschläge durch RALSTON s. RALSTON und EGER, S. 101—104.

Die Zinksulfatelektrolyse ist das Verfahren der heutigen Praxis. Als Rohstoffe dienen Konzentrate vom Flotationsverfahren, vereinzelt Oxyde vom Wälzverfahren (Polen), ferner Galmei (Sardinien), seltener reine Blende. Zur Lösung des Zinkes in verdünnter Schwefelsäure muß sulfidisches Zink zunächst geröstet und in Zinkoxyd übergeführt werden. Die Anlagen gliedern sich in folgende Teile: Röstanlage, Laugerei, Laugenreinigungsanlage, eigentliche Elektrolyse, Anlage zum Umschmelzen der fertigen Kathoden auf Zinkbarren.

Die ersten Vorschläge, mit Zinksulfat zu arbeiten, gehen auf LÉTRANGE zurück. In den folgenden Jahrzehnten, u. zw. bis 1914, wurde das Zinksulfatverfahren in einer Reihe europäischer Probeanlagen eingehend studiert: Anlage der SIEMENS & HALSKE A. G. zu Lipine [1906—1907], Verarbeitung reiner Blende und gemischter Erze; Anlage von LASZCZYNSKI, Kielce, Russ. Polen [1900], Rohstoff mit 70% Galmei; Anlage von STOEGER, Wien, Blende. Die letzte Anlage arbeitete mit reinen Bleianoden, die zweite mit umhüllten Bleianoden (*D. R. P.* 144 282), während die erste Anlage Anoden aus Bleisuperoxyd (FERCHLAND, *D. R. P.* 140 317 und 206 329) besaß. Um alle Unreinheiten von der Lauge fernzuhalten, entwickelte die SIEMENS & HALSKE A. G. Anoden aus dem mechanisch widerstandsfähigeren Mangansuperoxyd (*D. R. P.* 213 004, 221 130, 235 234, 279192, 282 225, 408 059).

Den Hauptschritt zur Einführung des Verfahrens in den Großbetrieb taten in Amerika die CONSOLIDATED MINING AND SMELTING CO., Trail, Britisch-Columbien (Probeanlage 1913, erste Betriebsanlage 1914) und die ANACONDA COPPER MINING CO. (Probeanlage 1915 [Anaconda], erste Betriebsanlage 1916 [Great Falls]). Hauptkennzeichen dieser Anlagen: Verwendung von ungeschützten Bleianoden, Übernahme der Apparate von anderen Laugeverfahren, z. B. Cyanidverfahren, zur Durchführung von Laugerei und Laugenreinigung sowie Trennung von Laugen von groben und feinen festen Teilchen in kontinuierlichem Betrieb. Kleinere amerikanische Elektrolysen wurden nach Kriegsende stillgelegt. Unabhängig von diesen Arbeiten wurde von TAINTON ein Verfahren zur Elektrolyse bei hohen Stromdichten entwickelt (Anlage zu Kellog/Idaho, und zu St. Louis/Illinois). Die ersten europäischen Betriebsanlagen wurden nach amerikanischen Vorbildern in Italien (1916) gebaut. Nach dem Kriege entstanden Probeanlagen in Deutschland und in Polen. Weitere Elektrolysen in Australien, Frankreich, Polen, Norwegen, Japan und Rhodesien.

Die Anlagen arbeiten nach 2 Hauptverfahren: *a)* Laugung mit verdünnter Schwefelsäure von etwa rund 100 $g\ H_2SO_4/l$, Elektrolyse bei niedriger Stromdichte bis zu etwa 350 $Amp./m^2$ (älteres Verfahren, Standardverfahren, SIEMENS & HALSKE-Verfahren oder auch ANACONDA-Verfahren nach den amerikanischen Entwicklungsarbeiten genannt).

b) Laugung mit Schwefelsäure bis etwa 300 *g* freier H_2SO_4/l, Elektrolyse bei hohen Stromdichten, in Praxis 1000—1100 *Amp./m²* (TAINTON-Verfahren, auch „high-acid-Verfahren" genannt. *D. R. P.* 322 689, 356 166; *A. P.* 1 059 233).

Das ältere Verfahren[1] (Abb. 237).

1. Die Röstung. Bei der Überführung des Zinksulfides in Zinkoxyd soll die Bildung des in verdünnter Säure schwer löslichen oder unlöslichen Zinkferrites (s. S. 609) vermieden werden und die Sulfatbildung nur so weit erfolgen, wie zur Vermeidung der Schwefelsäureverluste erforderlich ist. Zum Rösten dienen zumeist WEDGE-Öfen mit 7 Herden und einem Trockenherd (Bd. VII, 122) von 7,5—7,6 *m* Ofendurchmesser. Der untere Herd hat eine seitliche Feuerung, die mit Öl, Kohlenstaub oder Erdgas betrieben wird. In Deutschland sind neuerdings erfolgreiche Versuche zur Röstung auf DWIGHT-LLOYD-Apparaten unternommen (s. S. 627).

2. Laugung und Laugenreinigung. Das Röstprodukt wird mit Schwefelsäure behandelt: $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$. Das Laugen erfolgt mit Hilfe des „erschöpften", d. h. zinkarmen, aus den elektrolytischen Bädern abfließenden Elektrolyten, der je nach der Betriebsführung neben 20—50 *g Zn/l* etwa 40 bis 150 *g* freie H_2SO_4 enthält. Die Lauge enthält in kleineren oder größeren Mengen gelöstes *Fe, As, Sb,* SiO_2, Cl_2, *Cu, Cd, Co,* Spuren *Pb,* fallweise Spuren seltener Elemente (*Th, Ge* u. s. w.).

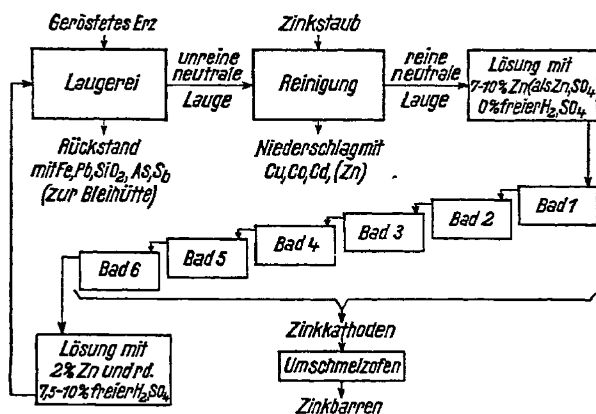


Abb. 237. Schema des älteren Verfahrens der Zinksulfatelektrolyse (Standardverfahren, SIEMENS & HALSKE- oder ANACONDA-Verfahren).

Die Reinigung der Lauge erfolgt teils mit Hilfe von Zinkoxyd bzw. überschüssigem Erz, teils mit Hilfe von Zinkstaub. Letzterer wird vielfach in den Anlagen selbst aus Kathoden durch Einschmelzen und Verblasen eines flüssigen Zinkstrahles mit Preßluft hergestellt. Ein Teil der Verunreinigungen (Eisen, nach vorhergehender Oxydation mit PbO_2, MnO_2 bzw. Manganerz, ferner *As, Sb,* SiO_2) wird durch Zinkoxyd sofort im Anschluß an die Laugung in den gleichen Apparaten gefällt, so daß sich diese Verunreinigungen im Laugenrückstand vorfinden. Zur Fällung von *Cu, Cd, Co,* Spuren *Pb* dient Zinkstaub.

Verunreinigungen. Eisen: Die Fällung erfolgt nach vorhergehender Oxydation, z. B. mit künstlichem oder natürlichem Braunstein, durch Neutralisierung der Lösung mit *ZnO* in Form von überschüssigem Erz, vielfach unter geringem Kalksteinzusatz als Ferrihydroxyd.

Arsen, Antimon: Fällung infolge Adsorption durch das Ferrihydroxyd. Besondere Verfahren: FRICK und ELTON, *A. P.* 1 255 430 [1918], Eisenzusatz bei Eisenmangel; *A. P.* 1 496 004 [1924], Zusatz von Eisenlösung von der Kupferzementation; HANLEY, *A. P.* 1 241 966 [1917]; *A. P.* 1 360 524 [1920], Fällung mit H_2S; GILLIES, *A. P.* 1 434 693 [1922]; KURZELL und MARSTON, *A. P.* 1 427 826 [1922], Fällung mit Schwefelbarium; CAPLES und FRICK, *A. P.* 1 263 852 [1918], Kupferzusatz.

Kieselsäure: Stört die Filtration infolge Gallertbildung schon bei Gehalten von 1%. Fällt meist bei der Eisenfällung mit aus. Untersuchung über Einfluß verschiedener Gehalte: BETTERTON, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 69, 159—175 [1923]. Sonderfällungsverfahren: LAIST und ELTON, *A. P.* 1 362 166 [1920]; LAIST, *A. P.* 1 281 031 und 1 281 032; ELTON und CAPLES, *A. P.* 1 477 478 [1921]; SIEMENS & HALSKE A. G., *D. R. P.* 427 102 [1926] und *D. R. P.* 484 021 [1927]; TAINTON, *A. P.* 1 511 785 [1924].

Kupfer, Cadmium, Blei: Fällung mit überschüssigem Zinkstaub. Sonderfällungsverfahren: LAIST und ELTON, *A. P.* 1 255 439 [1918]; *A. P.* 1 255 434 [1918]; THE METALS EXTRACTION CO., *D. R. P.* 359 914 [1921]; FIELD, *A. P.* 1 382 494 [1921], 1 429 131 [1922]; RIGG, *A. P.* 1 129 904 [1916].

[1] Soweit die Grundlagen der Laugerei, der Laugenreinigung und der Elektrolyse für beide Verfahren die gleichen sind, werden sie nur hier behandelt.

Kobalt, Nickel: Soweit Schwierigkeiten bei der Behandlung der Lauge mit Zinkstaub auftreten, s. Sonderfällungsverfahren von GEPP, AVERY, STEVENS, SNOW und WHITECOTTON: *A. P.* 1 322 104 [1919]; SULMAN und FIELD, *A. P.* 1 336 386 [1920]; FIELD, *A. P.* 1 331 334 [1920], 1 337 058 [1920]; CLEVENGER, *A. P.* 1 283 077 [1918], 1 280 078 [1918]; AVERY und WILLIAMS, *A. P.* 1 347 200 [1921]; GEPP, *A. P.* 1 395 811 [1921]; ELECTROLYTIC ZINC CO OF AUSTRALIA, *D. R. P.* 403 715 [1920]; STEVENS, NORRIS und WATSON, *A. P.* 1 733 676.

Chlor: Lösungen mit mehr als etwa 70 *mg* Chlor/*l* zerstören rasch die Bleianoden unter Superoxydbildung. Bei der Verarbeitung von Erzen (Australien) wurde so viel Silber beim Rösten sulfatisiert, wie zur Chlorentfernung benötigt wurde.

Wälzoxyde und Flugstäube lassen sich infolge hoher Chlorgehalte vielfach vor der Laugung auswaschen (*Poln. P.* 9739). Die Chlormengen der Erze und Konzentrate sind meist bedeutungslos, da sie meistens aus Grubenfeuchtigkeit oder Aufbereitungswässern stammen. Weitere Vorschläge zur Chlorentfernung: GELSENKIRCHENER BERGWERKS A. G., HOCK und KLAWITTER, *D. R. P.* 451 128 [1928]; SIEMENS & HALSKE A. G., *D. R. P.* 452 088 [1927]; PÜTZER und GEWERKSCHAFT SACHTLEBEN, *D. R. P.* 464 029 [1926]; METALLGESELLSCHAFT A. G., 484 198 [1927]; AVERY und STEVENS, *A. P.* 1 403 065 [1927]; ELTON und CAPLES, *A. P.* 1 477 478 [1923].

Apparate für Laugerei und Laugenreinigung. Das Laugen erfolgt gewöhnlich in Pachucabottichen (Bd. VI, 29), vereinzelt auch in einfachen mechanischen Rührwerken. Zum Trennen der Lauge von den festen Teilen sowie zur Sortierung der festen Teile in grobes und in feines Gut dienen Eindicker (Bd. I, 779), Klassierer (Bd. I, 779), Filterpressen, Plattensaugfilter (MOORE-Filter, Bd. VI, 32), Trommelfilter (Oliverfilter, Bd. VI, 32) und ähnliche.

Zur Reinigung der Lauge mittels Zinkstaubs dienen gewöhnliche Rührwerke (Wiederoxydation des gefällten Cadmiums durch die Preßluft bei Verwendung von Pachucabottichen). Durch Verwendung dieser Apparate wird das Verfahren der Laugerei und Laugenreinigung gewöhnlich in einem kontinuierlichen Strom durchgeführt.

Die Laugerei wird meist in Form zweier Sonderstufen ausgeführt: *a)* „Neutrale" Laugung. Behandeln von frischem Erz mit teilweise abgestumpfter Lösung von der „sauren" Laugung. Gleichzeitig Neutralisieren der Reste freier Säure durch überschüssiges Erz. Die Laugung liefert die neutrale Lösung, die dann mit Zinkstaub gereinigt wird.

b) „Saure" Laugung. Behandeln des nur teilweise entzinkten Erzes von der neutralen Laugung mit der sauren von der Elektrolyse kommenden „erschöpften" Schwefelsäurelösung.

Die Menge des beim Laugen ausgebrachten Zinkes steigt mit zunehmendem Zinkgehalt der vorlaufenden Beschickung und mit Abnahme der Menge des Laugungsrückstandes und ändert sich mit dessen mehr oder weniger körniger oder gelatinöser Beschaffenheit. Ferrihydroxyd und abgeschiedene Kieselsäure erschweren das Auswaschen des Rückstandes. Zunehmende Zinkgehalte der heutigen Flotationskonzentrate begünstigen das Ausbringen. Je nach den vorhandenen Rohstoffen kann das Ausbringen schwanken, z. B. zwischen 80 und 95%.

Der Rückstand von der Laugung enthält das Blei sowie die Edelmetalle des Erzes und geht zumeist zur Bleigewinnung, in Amerika neuerdings zur Bleilaugung und elektrolytischen Bleigewinnung. Der Rückstand von der Laugenreinigung enthält das Kupfer und das Cadmium der Erze. Er wird neuerdings gelaugt und die Lauge auf Elektrolyt-Cadmium (Bd. II, 731) verarbeitet. Der verbleibende Rückstand geht zur Kupfergewinnung.

3. Elektrolyse. Zur Elektrolyse gelangt eine neutrale Zinksulfatlösung, die je nach der Betriebsführung durchschnittlich 70—150 *g Zn*/*l* enthält. Die Reinheit dieser Lösung von fremden Schwermetallen ist Vorbedingung für die Abscheidung massiver Zinkkathoden. Im anderen Falle findet leicht teils die Bildung von Zinkschwamm, teils das Wiederauflösen der Kathoden, besonders bei Gegenwart von *Co, Ni, As, Sb* sowie selteneren Metallen, z. B. *Ge*, statt. Die zulässigen Mengen der einzelnen Verunreinigungen sind abhängig von ihrer gegenseitigen Menge. Annähernd gelten folgende Höchstwerte in *mg*/*l*: *Co* 1; *As* 1; *Sb* 1; *Cd* 12; *Cu* 10 *Fe* 30; Chlor 70 (Anodenkorrosion bei höheren Gehalten).

Unter Abscheidung des Zinkes an der Kathode wird an der Anode eine dem niedergeschlagenen Zink äquivalente Menge freier Schwefelsäure zurückgebildet. Die in das Bad eintretende neutrale oder schwach angesäuerte Zinksulfatlösung wird beim Durchfließen der zumeist kaskadenförmig aufgestellten Bäder allmählich zinkärmer und säurereicher.

Ruhepotential des Zinkes in $^{n}/_{1}$-$ZnSO_4$-Lösung 0,770 *V*. Infolge der Überspannung des Wasserstoffes an den Zinkkathoden, die 0,7—0,8 *V* beträgt, wird erst die elektrolytische Zinkscheidung möglich. Die Überspannung steigt mit der Stromdichte auf der Kathode, dem abnehmenden Zinkgehalt der Lösung, dem Zusatz von Kolloiden, wie Gelatine, zum Elektrolyten, der Abnahme seiner Verunreinigungen und sinkender Temperatur (s. hierzu Zahlenwerte WESTRIP, *Journ. chem. Soc. London* 125, 1112 [1924]). Theoretisch abgeschiedene Zinkmenge: 1,2194 *g* Zink je *Amp-h*. Die heutigen Großanlagen erreichen etwa 90—94% dieses theoretischen Wertes. Die sog. Stromausbeute sinkt mit abnehmender Reinheit der Lösung, mit steigender Temperatur und der Dauer der Einwirkung des sauren Elektrolyten auf das abgeschiedene Zink. Das Zink wird deshalb von den Kathoden mindestens täglich abgezogen. Theoretische Zersetzungsspannung des $ZnSO_4$: 2,45 *V*. Daraus folgt als theoretischer Energieverbrauch, d. h. bei 100%iger Stromausbeute 1,297 *kWh/kg Zn*. Klemmenspannung der Zinkbäder der Praxis 3,5—3,7 *V*, Energieausbeute 40—70% des theoretischen Wertes, somit Energieverbrauch etwa 3,40 *kWh/kg Zn* (gleichstromseitig am Bad). Da die elektrische Energie fast ausnahmslos als Drehstrom zugeführt wird, ist Umformung erforderlich (Motorgenerator, Einankerumformer, Gleichrichter). Gesamtenergieverbrauch unter Berücksichtigung der Umformungsverluste und Nebenbetriebe (Laugerei, Laugenreinigung, Laugenförderung) durchschnittlich bis 4,80 *kWh/kg Zn*. Ausführliche Arbeiten über den Einfluß veränderlicher Säuren- und Zinkgehalte, veränderlicher Elektrodenabstände, Stromdichten u. dgl. auf die vorgenannten Werte: s. HANSEN bzw. LAIST, FRICK, CAPLES und ELTON, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **60**, 206 [1918] bzw. **64**, 699 [1921]; ferner RÖNTGEN und HÖGEL, *Metall u. Erz* 25, 291, 319 [1928]; RÖNTGEN und BUCHKREMER, Metallwirtschaft **10**, 931, 963 [1931]; RÖNTGEN und FELCHNER, Archiv f. Erzbergbau **2**, Heft 1 [1932].

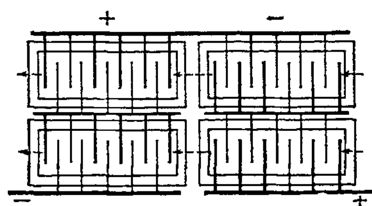


Abb. 238. Schematische Bäderdarstellung des älteren Verfahrens der Zinkelektrolyse.


Abb 239. Teilansicht der Bäderhalle der Zinkelektrolyse der ANACONDA COPPER MINING CO., Great Falls (Montana).

Die Bäder sind gewöhnlich als Doppelbäder ausgeführt (Abb. 238, 239) und Doppelbäder zu einer Laugenkaskade vereinigt. Der Eintritt der neutralen Lösung erfolgt am obersten Bad, der Austritt der erschöpften Lösung am untersten Bad. Die Bäder bestehen meist aus Holz und sind ausgebleit (z. B ANACONDA-Anlagen in Anaconda und Great Falls), vereinzelt aus Eisenbeton mit Auskleidung aus einem Gemisch von Sand und Schwefel (Trail). Badstromstärke bis 10 000 *Amp*. Größere

Bäderzahl elektrisch hintereinandergeschaltet. (Beispiel: Das Werk in Great Falls hat 8, in Anaconda 4 Stromkreise von je 144 Bädern; jeder Stromkreis hat 12 Badkaskaden von 2mal 6 Bädern).

Die Anoden bestehen zur Vermeidung der selbst bei minimalen Chlorgehalten unvermeidlichen, aber noch nicht störenden Bleisuperoxydbildung aus reinstem Blei (in Amerika als „chemical lead" und „corroding lead" bezeichnet) oder Elektrolytblei (s. hierzu *D. R. P.* 364588 [1927]). Anodendicke etwa bis durchschnittlich 8 *mm*. Die Anoden erhalten einen kupfernen Tragstab, der an einem Ende eingegossen ist.

Kathoden: Aluminiumblech, mindestens 3 *mm* dick. Die Kathoden werden in Sätzen von mehreren Stück aus den Bädern genommen; dann wird das Zink von ihnen abgezogen.

Die Kathoden und Anoden jedes Bades sind untereinander mit Hilfe seitlicher Stromzuführungsschienen parallel geschaltet (Multiplenschaltung). Sonderausführung sich verjüngender Badstromschienen: *A. P.* 1287208 (1918).

Umschmelzen des Elektrolytzinkes. Die 2–4 *mm* dicken, etwa alle 24^h abgezogenen Kathodenplatten werden in etwa 1 *m* hohen Stapeln von obenher in einen Flammofen eingetragen, der einen Sumpf von flüssigem Zink enthält. Zur Vermeidung von Oxydation erfolgt außerdem noch eine Zugabe von Flußmitteln, wie Zinkchlorid oder Salmiak. Die Öfen werden mit Kohle, Öl oder Erdgas beheizt. Das geschmolzene Zink wird mit Hilfe eines fahrbaren Schöpflöffels in Barrenformen gegossen. Vereinzelt wurde das Umschmelzen in Elektroöfen versucht. Reinheit des umgeschmolzenen Zinkes 99,95–99,98% *Zn*.

Über Eigenschaften des Elektrolytzinkes im Vergleich zum Hüttenzink s. RALSTON und EGER, S. 219–225.

TAINTON-Verfahren.

Eine schematische Darstellung dieses Verfahrens zeigt Abb. 240 (s. auch *Metall u. Erz* **26**, 373 [1929]; ferner EGER in ENGELHARDT, Handbuch [1930]; TAINTON und BOSQUI, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **57**, 241 [1930]).

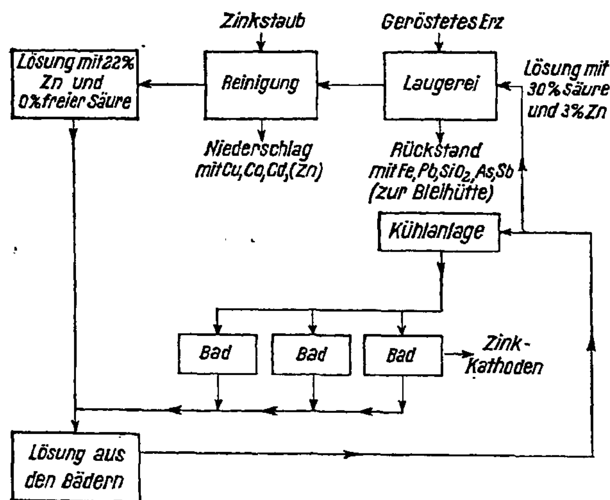


Abb. 240. Schema des TAINTON-Verfahrens der Zinkelektrolyse.

1. Die Röstung wird auch bei diesem Verfahren nach den schon beschriebenen Gesichtspunkten durchgeführt. Da später mit stärkerer Schwefelsäurelösung gelaugt wird, stört eine Ferritbildung beim Rösten hier weniger.

2. Laugung und Laugenreinigung. Erz und Lauge werden nicht, wie bei dem älteren Verfahren, kontinuierlich verarbeitet, sondern es wird das Erz in einzelnen Posten nacheinander gelaugt und getrennt filtriert. Die Laugung samt Fällung des Eisens und der Kieselsäure erfolgt in ausgebleiten hölzernen Rührwerken mit Rührflügeln in einem Arbeitsgang (Wegfall der getrennten „sauren" und „neutralen" Laugung). Die Lauge wird vom Rückstand in BURT-Filtern (Bd. VI, 32) von 12 *m* Länge und 1,5 *m* Durchmesser filtriert. Die Filter sind in ihrer Bauart den Verhältnissen des Verfahrens besonders angepaßt worden und bilden den charakteristischsten Teil der TAINTON-

schen Laugungsapparatur. Zur Reinigung der Laugen mit Zinkstaub dienen gewöhnliche Rührwerke. Der Laugungsrückstand aus den BURT-Filtern wird mit Wasser aufgeschlämmt. Der aufgeschlämmte Rückstand wird in einem Eindicker nachbehandelt. Die feinen Teile kommen auf ein OLIVER-Filter.

3. Elektrolyse. Die fertige neutrale Zinksulfatlösung enthält rund 230 *g Zn/l*. Im Gegensatz zum älteren Verfahren läuft der Elektrolyt in der Elektrolyse zwischen den Bädern, einem Sammelbehälter und einigen zur Kühlung der Lauge dienenden Bädern mehrmals im Kreise um. Hat die freie Säure in dieser Lösung einen Gehalt von etwa 280—300 *g* (neben etwa 30 *g Zn/l*) erreicht, so wird täglich einmal ein Laugenanteil abgezogen und durch neutralen zinkhaltigen Elektrolyten aus der Laugerei ersetzt. Die Bäder stehen mit den Längsseiten nebeneinander (Abb. 241, 242) in gleicher Höhe und sind zu mehreren Reihen angeordnet. Der Elektrolyt fließt in der Mitte des Bades zu und fließt an beiden Enden ab. Badstromstärke 8000 (KELLOGG) bzw. 10 000 *Amp.* (St. Louis).

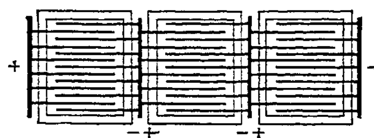


Abb. 241. Schematische Schaltung der TAINTON-Bäder.

Als Anoden dienen perforierte Platten aus einer Blei-Silber-Legierung mit 1% Silber (*D. R. P.* 466 279 [1927]). Diese Anodenlegierung soll die Ansammlung eines hochwertigen Mangandioxydschlammes am Boden der Bäder, der aus dem Mangangehalt des Elektrolyten entsteht, begünstigen.

Als Kathoden dienen Aluminiumbleche von 3,5—4 *mm* Dicke, von denen zur Vermeidung großer Stromdichteschwankungen alle 12^h jeweils nur eine zum Abziehen des Zinkniederschlages aus dem Bad genommen wird. Die Stromdichten der Praxis liegen bei 1000—1100 $Amp./m^2$ (nach der Patentschrift bis 8000 $Amp./m^2$). Die Badspannung der TAINTON-Bäder beträgt rund 3,2—3,56 *V*, die Stromausbeute bis etwa 92%, der Energieverbrauch, gleichstromseitig am Bad gemessen, 3,1 bis 3,2 *kWh/kg Zn.*

4. Umschmelzen des Zinkes: Hierfür dienen teils Flammöfen (KELLOGG), teils rotierende gasbeheizte Öfen (St. Louis). Reinheit des Zinkes: Mindestens 99,99% Zink. Über besondere Verwendungszwecke dieses reinsten Zinkes s. *Ztschr. Metallkunde* **23**, 45 [1931]. Betreffs Überpreise für dieses Zink s. TAINTON, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **57**, 252 [1930].


Abb. 242. Teilansicht der Bäderhalle der TAINTON-Anlage der Zinkelektrolyse der BUNKER HILL AND SULLIVAN MINING AND CONCENTRATING CO., KELLOGG (Idaho).

Ob man für ein vorhandenes Erz das ältere oder das TAINTON-Verfahren wählt, muß ein praktischer Versuch entscheiden. Dies gilt nicht nur in bezug auf die für das TAINTON-Verfahren zumeist etwas niedrigeren Anlagekosten, sondern im besonderen auch für das Verhalten der Verunreinigungen im Erz. Die amerikanische Praxis hat gezeigt, daß Erze mit größeren störenden Kobalt- und Kieselsäuremengen sich nach dem TAINTON-Verfahren leichter verarbeiten lassen.

In Anbetracht des schon erwähnten Energieverbrauches sowie der Zinkpreise kann eine Zinkelektrolyse nur mit billigem Strom, z. B. von Wasserkraftanlagen,

betrieben werden. Da für die wirtschaftliche Beurteilung des Verfahrens eine große Reihe Faktoren mitsprechen, sei diesbezüglich auf die unten angegebene Buchliteratur verwiesen.

Die Raffination zinkhaltiger Anoden (Altzink oder Rohzink des Handels, Hartzink vom Feuerverzinken mit Hauptverunreinigungen: *Fe, Cd, Pb*) ist z. B. unter Verwendung eines Zinkchlorid- oder Zinksulfat-Elektrolyten technisch zwar möglich, aber infolge der geringen Preisspanne zwischen dem Altmetall und dem fertigen *Zn* wirtschaftlich bedeutungslos. Das Verfahren wurde während des Krieges in begrenztem Umfange in Amerika ausgeübt, nach Kriegsende aus wirtschaftlichen Gründen wieder aufgegeben. Die Raffination edelmetallhaltigen Zinkschaumes von der Werkbleientsilberung wurde in den Achtzigerjahren des vergangenen Jahrhunderts in Deutschland versucht.

Wirtschaftliches. Die Entwicklung der Elektrolytzinkerzeugung und die heutige Produktion. In der Statistik tritt die Erzeugung an Elektrolytzink erst nach der Betriebseröffnung der amerikanischen Anlagen zu Trail und Great Falls hervor. Von diesem Jahre (1915) ab stieg die Erzeugung ständig und hatte im Jahre 1920 bereits einen Anteil von 11% an der Welterzeugung erreicht. Nachdem im Jahre 1921 dieser Anteil vorübergehend auf 9% gefallen war (vgl. auch Bd. X, 701), stieg er in den nächsten Jahren, wie folgt[1]:

1922 15%, 1923 15%, 1925 14%, 1926 18%, 1927 18%, 1928 21%, 1929 23%, 1930 28%, 1931 33%.

Bestehende Anlagen und ihre Höchsterzeugungsmenge in metrischen *t* je Tag[2].

1. Amerika: Vereinigte Staaten: ANACONDA COPPER MINING CO., Great Falls (Montana), 316; ANACONDA COPPER MINING CO., Anaconda (Montana), 159; BUNKER HILL AND SULLIVAN MINING AND CONCENTRATING CO., Kellogg (Idaho) (TAINTON-Verfahren), 59; EVANS WALLOWER ZINC CO., St. Louis (Illinois) (TAINTON-Verfahren), 50. – Canada: CONSOLIDATED MINING AND SMELTING CO., Trail (Britisch-Columbien), 345; HUDSON BAY MINING AND SMELTING CO, Flin Flon, Manitoba, 50.

2. Australien: ELECTROLYTIC ZINC CO. OF AUSTRALASIA, Risdon (Tasmanien), 160.

3. Afrika: RHODESIA BROKEN HILL DEV. CO., Nord-Rhodesien, 55.

4. Europa: Italien: COMPAGNIA IMPRESE ELETTRICHE LIGURI, S. Dalmazzo di Tenda (Oberitalien), 11; SOCIETÀ DI MONTEPONI, Monteponi (Sardinien), 20; SOCIÉTÀ MINERARIA E METALLURGICA DI PERTUSOLA, Cretone, 30. – Frankreich: SOCIÉTÉ ANONYME DE LA VIEILLE MONTAGNE, Viviez (Avyron), 125. – Norwegen: DET NORSKE ZINKKOMPÁNI A. S., Eitrheim b. Odda, 100. – Polen: GIESCHE SPOLKĀ AKCZYJNA, Szopienice, 54. – Deutschland: BERGWERKSGESELLSCHAFT GEORG V. GIESCHES ERBEN, Ohlau (Schlesien) (Versuchsanlage), 3.

5. Asien: NIHON SODA CO., Fukushima-Ken (Japan), 9.

Die vorstehenden Anlagen konnten mit Hilfe von annähernd 8000 Bädern täglich rund 1548 *t* Elektrolytzink erzeugen. Diese Leistung wurde in der letzten Zeit infolge der wirtschaftlichen Lage auf dem Metallmarkte allerdings nicht voll ausgenutzt. In allen diesen Anlagen wurden im Jahre 1930 397 700 *t* Elektrolytzink gewonnen (s. auch S. 701). Da die Welterzeugung an Zink des gleichen Jahres 1 404 500 *t* betrug, wurden also in diesem Jahre, wie schon oben angedeutet, rund 28% allen auf der Welt erzeugten Zinkes elektrolytisch, u. zw. auf dem Wege der Zinksulfat-Elektrolyse, gewonnen.

Da sich weitere Anlagen im Bau befinden und die Errichtung neuer Anlagen geplant ist, wird der Anteil des Elektrolytzinkes an der Welterzeugung noch weiter steigen, zumal bei Neuanlagen das alte Muffelverfahren kaum noch oder höchstens in ganz begrenztem Umfange gewählt werden dürfte.

Literatur: E. GÜNTHER, Die Darstellung des Zinkes auf elektrolytischem Wege. Monographien über angewandte Elektrochemie. Herausgegeben von V. ENGELHARDT. Bd. 16. Halle 1906. – H. L. WHEELER, Bibliography on the roasting, leaching and smelting and the electrometallurgy of Zinc. School of Mines and Metallurgy, University of Missouri, Rolla (Mo.), Februar 1918. – H. O. HOFMANN, Metallurgy of Zinc and Cadmium. New York 1922. – O. C. RALSTON und G. EGER, Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren. Monographien über angewandte Elektrochemie. Herausgegeben von V. ENGELHARDT. B. 47. Halle 1928. – G. EGER, Kapitel: „Zink" in ENGELHARDT, Handbuch der technischen Elektrochemie. I. Teil (1930), S. 315–458. (In beiden letzten Büchern zugleich ausführliche Zusammenstellung aller deutschen und amerikanischen Patente.) *G. Eger.*

Analytisches. Das Zink wird gewichtsanalytisch nach SCHNEIDER-FINKENER als *ZnO*, maßanalytisch mit Schwefelnatrium nach SCHAFFNER oder mit Ferrocyankalium und elektroanalytisch bestimmt. Von Wichtigkeit ist ferner die Schwefelbestimmung.

I. Die gewichtsanalytische Bestimmung des *Zn* nach SCHNEIDER-FINKENER: Man schließt das Erz mit Königswasser auf und dampft mit *konz.* Schwefelsäure ein, bis Schwefelsäurenebel entstehen. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, erwärmt und leitet Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein. Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und mit verdünntem, mit Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wird verdünnt und H_2S durch Kochen ausgetrieben. Die Lösung wird neutralisiert, mit wenig Schwefelsäure angesäuert und verdünnt. Der nun durch H_2S erzeugte Niederschlag wird getrocknet, verascht und geglüht.

[1] Statistische Zusammenstellungen über Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn. 32. Jahrgang. Herausgegeben von der METALLGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M. 1931.

[2] Nach Yearbook of the American Bureau of Metal Statistics, 11. Jahresausgabe, S. 88.

II. Die elektroanalytische Methode: Das Erz wird wie bei I. aufgeschlossen, *Cu* und *Cd* werden durch H_2S gefällt; *Fe*, *Mn* und *Al* werden durch mehrfache Fällung mit NH_3 aus der Lösung entfernt und die Lösung nach Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks und der Ansäuerung derselben mit Weinsäure bei 70–80° mit 2 *Amp.* und 3,5 *V* elektrolysiert, wobei das *Zn* auf einer verkupferten runden Platinkathode niedergeschlagen wird.

III. Die maßanalytische Bestimmung nach SCHAFFNER mit Hilfe von Schwefelnatrium: *a)* Die Ausführung der Methode mit Ausgleich. Bereitung der Erzlösung: 1,25 *g* Erz werden zuerst mit Königswasser aufgeschlossen und dann mit 5 *cm*³ H_2SO_4 1 : 1 eingedampft, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den Trockenrückstand nimmt man mit 5 *cm*³ *HCl* (1,19) und 30 *cm*³ Wasser auf, erwärmt, bis die Salze gelöst sind, und fügt 75 *cm*³ gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Bei Proben, die sehr viel *Pb* oder *Fe* enthalten, leitet man noch kurze Zeit H_2S ein. Man läßt in gelinder Wärme stehen, bis die Fällung sich zusammengeballt hat, und filtriert in einen geeichten 500-*cm*³-Kolben. Den Niederschlag wäscht man mit einer lauwarmen (nicht heißen!) Lösung aus, die auf 1000 *cm*³ 50 *cm*³ Salzsäure (1,19) und etwas H_2S-Wasser enthält (100 bis 150 *cm*³ Waschwasser genügen im allgemeinen). Hierauf verjagt man den H_2S – nach Zusatz von Siedesteinchen – durch Kochen und setzt zu der noch heißen Lösung 5 *cm*³ HNO_3 (1,4) hinzu, um das *Fe* zu oxydieren, und hierauf 5 *cm*³ *HCl* (1,19). Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln nach und nach 60 *cm*³ Ammoniumhydroxyd (0,91) und, falls *Mn* vorhanden ist, 3%iges, reines H_2O_2 unter Vermeidung eines Überschusses hinzu. Anderen Tages füllt man bis zur Marke auf, mischt, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben, entnimmt dem Filtrat 200 *cm*³ = 0,5 *g* Einwaage, und bringt sie in ein Titrierglas. Das *Vol.* für die Titration soll etwa 300 *cm*³ betragen.

Bereitung der Titerlösung. Der annähernde Zinkgehalt muß durch eine Vorprobe festgestellt werden. Man wägt so viel chemisch reines *Zn* ab, daß Erz und Titerlösung nicht mehr als etwa 2% im Zinkgehalt verschieden ausfallen. Man bringt das *Zn* in einen Meßkolben von 500 *cm*³, fügt das gleiche Quantum und die gleiche Art Säure, wie bei der Erzbehandlung gebraucht wurden, und eine dem Gehalt an *Fe*, *Mn* und Al_2O_3 annähernd entsprechende Menge Ferrisulfatlösung hinzu. Man verdünnt bis zum gleichen *Vol.*, welches die Erzlösung nach der Oxydation mit Salpeter- und Salzsäure hatte, und fällt mit 60 *cm*³ Ammoniumhydroxyd (0,91). Ist das Gewicht der Summe von Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd und Tonerde nicht bekannt, so muß man es durch eine Vorprobe ermitteln. H_2O_2 darf bei der Titerlösung nicht zugesetzt werden, wohl aber gegebenenfalls Natriumsulfitlösung (5 *cm*³). Die Titerflüssigkeit wird dann genau wie bei der Probelösung behandelt, so daß man schließlich ebenfalls 200 *cm*³ Filtrat in ein Titrierglas bringt und die Flüssigkeit auf annähernd 300 *cm*³ auffüllt. Das *Vol.* der Titerlösung muß jedenfalls ebenso groß sein wie das der Probelösung.

Titration. Die Stärke der Schwefelnatriumlösung beträgt 23 *g* krystallisiertes Na_2S/l. Für Proben mit über 50% *Zn* empfiehlt sich die Anwendung einer stärkeren Lösung.

Man titriert Titer und Probe mit 2 Büretten nebeneinander unter Verwendung von glänzendem Bleipapier als Indicator, wobei das Tüpfeln gleichzeitig auf demselben Streifen des Reagenzpapiers vorgenommen wird. Man läßt die Tropfen etwa 10″ auf das Papier einwirken, dann spült man ab und setzt die Titration fort, bis die Flecke von Titer und Probe gleich starke Färbung aufweisen. Nach dem Ablesen überzeugt man sich von der Gleichwertigkeit von Titer und Probelösung dadurch, daß man einseitig 0,2 *cm*³ Schwefelnatriumlösung hinzufügt, wodurch sich eine Übertitration dieser Lösung bemerkbar machen muß. Die zu titrierenden Flüssigkeiten müssen möglichst kalt gehalten werden.

b) Die Ausführung der Methode ohne Ausgleich. Die sog. belgische Methode, die SCHAFFNERsche Methode ohne Ausgleich, erfaßt nicht den vollen Zinkgehalt, da ein Teil des *Zn* im Ammoniakniederschlag verbleibt und ein Ausgleich hierfür durch Zusatz von Eisenlösung zum Titer nicht geschaffen wird.

IV. Die Ferrocyankaliummethode. a) Arbeitsweise mit Ausgleich im Titer. Bereitung der Erzlösung: Die Erzlösung wird in gleicher Weise bereitet wie bei der SCHAFFNER-Methode mit Ausgleich, nur wird nach dem Verkochen des H_2S nicht mit 5 *cm*³ HNO_3, sondern mit starkem Bromwasser oder H_2O_2 oxydiert, da HNO_3 in der Titrationsflüssigkeit nicht vorhanden sein darf. Das überschüssige *Br* wird vollständig verkocht und dann die weitere Vorbereitung in der gleichen Weise wie bei der SCHAFFNER-Methode mit Ausgleich ausgeführt.

Bereitung der Titerlösung: Die Titerlösung wird genau wie bei der SCHAFFNER-Methode mit Ausgleich hergestellt, nur daß auch hier anstatt HNO_3 Bromwasser oder H_2O_2 zur Oxydation des *Fe* verwendet wird. Der Überschuß muß sorgfältig verkocht werden.

Auch bei der Ferrocyankaliummethode sind dem Titer die gleichen Eisenmengen zuzusetzen, wie sie dem Gehalt der Probe an *Fe*, *Mn* und *Al* entsprechen, und die gleichen Säure- und Ammoniakverhältnisse bei Titer und Probe einzuhalten. Bei Proben mit annähernd gleichem Eisengehalt ist die Titerstellung für jede einzelne Probe unnötig, da der Titer der Ferrocyankaliumlösung längere Zeit unverändert bestehen bleibt.

Bereitung der Ferrocyankaliumlösung: 21,6 *g* krystallisiertes Ferrocyankalium werden in Wasser zu 1 *l* gelöst. Die Lösung wird mit chemisch reinem *Zn* so eingestellt, daß 1 *cm*³ annähernd 0,005 *g*, bei Verwendung von 0,5 *g* Substanz mithin annähernd 1% *Zn* entspricht. Die endgültige Titerstellung wird wie die Titration der Erzprobe ausgeführt.

Titration. 1. Die Erkennung des Reaktionsendpunktes geschieht durch eine Tüpfelprobe gegen eine 1%ige Ammonmolybdat- oder Uranylacetatlösung als Indicator.

Von der vorbereiteten ammoniakalischen Erzlösung bzw. Titerlösung entnimmt man 200 *cm*³, gibt diese in einen 750 *cm*³ fassenden ERLENMEYER-Kolben, verkocht das überschüssige Ammoniak und fügt sodann genau 10 *cm*³ *HCl* (1,19) hinzu, verdünnt auf 450 *cm*³, erhitzt und titriert die Flüssigkeit sofort nach dem Aufkochen. Beim Titrieren läßt man in die siedend heiße, salzsaure Zinklösung 1/2 *cm*³ Titerlösung weniger als erforderlich einlaufen, schüttelt kräftig um und setzt dann

tropfenweise weitere Mengen zu, bis 3 Tropfen der Lösung mit 3 Tropfen Indicatorlösung, die sich in den Vertiefungen einer Tüpfelplatte befinden, eine schwache, aber leicht erkennbare Braunfärbung ergeben.

2. Der Reaktionsendpunkt ist an dem durch zugesetzte Eisenlösung bewirkten Farbumschlag zu erkennen (S. URBASCH, *Chem.-Ztg.* **46**, 54 [1922]). Der vorbereiteten ammoniakalischen Erzlösung oder Titerlösung entnimmt man 200 *cm*³, gibt diese in einen 500-*cm*³-ERLENMEYER-Kolben, verkocht das überschüssige Ammoniak, setzt 3 Tropfen Methylorange (0,05 *g/l*, nicht stärker) hinzu, neutralisiert genau mit HCl (1 : 1), versetzt dann mit 3 Tropfen HCl (1 : 1), hierauf mit 2–3 Tropfen Eisenchloridlösung, welche im *l* 3 *g* Eisen enthält, und erhitzt die nicht mehr als 250 *cm*³ betragende Flüssigkeit zum Sieden. In die siedend heiße Lösung läßt man unter stetem Umschwenken Ferrocyankaliumlösung zufließen, verlangsamt gegen Ende den Zulauf so, daß die Ferrocyankaliumlösung nur noch schnell zutropft, und hört mit dem weiteren Zusatz auf, sobald man ein Verblassen der hellblauen Lösung beobachtet. Man schwenkt einige Sekunden um und fügt, falls der Farbumschlag in schwach gelb jetzt noch nicht eintritt, einige Tropfen der Ferrocyankaliumlösung hinzu, wobei dann sicher der Umschlag erfolgt. Man titriert hierauf den Überschuß mit einer neutralen Zinklösung zurück bis zum Umschlag in schwach Bläulich. Die Reaktion ist ungemein empfindlich, doch muß ein Übertitrieren um mehrere *cm*³ vermieden werden und ist nur dann zulässig, wenn die Titerstellung analog erfolgt. Der Zusatz an Eisenlösung muß bei Titer und Erzlösung genau abgemessen werden. Die Zinklösung zum Zurücktitrieren wird, wie folgt, bereitet: 5 *g* chemisch reines Zn werden in 20 *cm*³ HCl unter Zugabe von Wasser in der Wärme gelöst. Man neutralisiert genau mit Ammoniak (Methylorange, 0,05 *g/l*) und versetzt mit einigen Tropfen HCl (1 : 1), so daß etwa ausgeschiedenes Zink sich eben wieder löst. Hierauf wird zum *l* verdünnt.

b) Arbeitsweise ohne Eisenausgleich im Titer. Sollen bei der Ferrocyankaliummethode die bei der sog. belgischen SCHAFFNER-Methode angegebenen Gesichtspunkte gelten, so schließt man die Probe genau so auf, wie dort angegeben, nur daß statt der zur Oxydation benutzten 10 *cm*³ HNO_3 starkes Bromwasser oder H_2O_2 und 10 *cm*³ HCl (1,19) genommen werden. Die Titration selbst wird so ausgeführt, wie oben angegeben. Die Titerlösung fertigt man genau so an wie bei der belgischen Methode, nur daß auch hier statt HNO_3 Bromwasser oder H_2O_2 und 10 *cm*³ HCl genommen werden. Eisenlösung wird nicht zugefügt.

c) Arbeitsweise mit mehrfacher Eisenfällung. Es wird 1 *g* des fein gepulverten und bei 100⁰ bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Materials in der gleichen Weise mit Säure aufgeschlossen und mit Schwefelsäure behandelt, wie bei der SCHAFFNER-Methode mit Ausgleich angegeben ist. Das Filtrat wird in einem ERLENMEYER-Kolben aufgefangen und die gesamte Menge für die weitere Verarbeitung benutzt. Nach Verkochen des H_2S oxydiert man mit starkem Bromwasser unter Zusatz von 5 *cm*³ HCl (1,19) und verkocht das überschüssige Br vollständig. Hierauf gibt man bei gelinder Wärme 25 *cm*³ NH_3 (0,91) und, falls Mangan vorhanden, 3%iges, reines H_2O_2 unter Vermeidung eines Überschusses hinzu. Man kocht kurze Zeit auf und filtriert. Man wäscht das Filter nach Ablauf der Flüssigkeit mit ammoniakhaltigem heißem Wasser aus, wofür 40 *cm*³ genügen. Die ausgefällten Oxydhydrate werden darauf mit Wasser in den Fällungsbecher zurückgespült, mit 10 *cm*³ HCl (1 : 1) gelöst, mit 20 *cm*³ NH_3 (0,91) und – gegebenenfalls – H_2O_2 wieder ausgefällt und nach kurzem Aufkochen auf dasselbe Filter zurückgebracht, wo sie wiederum mit heißem Ammoniakwasser (40 *cm*³) ausgewaschen werden; sie werden hernach – falls erforderlich – noch einmal in der gleichen Weise gelöst, gefällt und gewaschen, wonach die völlige Fe-Zn-Trennung sichergestellt ist. In das gesammelte Filtrat gibt man 5 *cm*³ HCl (1,19), verkocht das noch überschüssige NH_3, fügt darauf genau 10 *cm*³ HCl hinzu und verdünnt auf ein *Vol.* von 400–500 *cm*³. Die Lösung ist dann fertig zur Titration, die möglichst bei Siedehitze vorgenommen wird.

d) Bereitung der Titerlösung: Die Einwaage an chemisch reinem Zn richtet sich nach dem Gehalt des Erzes und wird in der entsprechenden Menge vorgenommen. Zur Lösung wird mit 3 *cm*³ H_2SO_4 (1 : 1) und so viel HCl (1,19) angesetzt, wie bei der Bereitung der Erzlösung – vom Aufnehmen des Trockenrückstandes ab gerechnet – verwendet worden ist, normalerweise 30 *cm*³ Säure (1,19). Nach erfolgter Lösung verdünnt man mit etwa 200 *cm*³ Wasser, neutralisiert genau mit NH_3 und setzt hierauf 10 *cm*³ HCl (1,19) hinzu. Man füllt mit Wasser bis zum *Vol.* von 400–500 *cm*³ auf und titriert heiß in der gleichen Weise wie bei der Erzlösung.

e) Bereitung der Ferrocyankaliumlösung. Da das Zn aus 1 *g* Erz zur Titration kommt, muß die Ferrocyankaliumlösung doppelt so stark sein wie bei der Arbeitsweise 1 angegeben ist. Sie enthält also 43,2 *g* Salz je *l*.

Über die Behandlung spezieller Fälle s. die Mitteilungen des CHEMIKER-FACHAUSSCHUSSES DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE. 2. Auflage, S. 304 ff.

Über die Ausführung von Einzelbestimmungen von Ba, Cd, Co und Ni, As, Sb und Zn, Cl s. ebenda, S. 210 ff.

V. Die Bestimmung des Schwefels.

a) Gesamtschwefel.

1. Nasser Aufschluß: Bei Rohblenden: 0,5 *g* sehr fein gepulverte Blende wird in einem trockenen Gefäß mit einer Mischung von 15 *cm*³ HCl (1,19) und 5 *cm*³ HNO_3 (1,4) übergossen unter gleichzeitigem Zusatz von einigen Tropfen Br oder etwas $KClO_3$. Man läßt unter Abkühlen etwa ¼ʰ stehen. Schwimmt nichtangegriffener S auf der Oberfläche, so setzt man etwas rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt gelinde. Hierauf dampft man 2–3mal auf dem Wasserbade mit Salzsäure ab, nimmt mit 1 *cm*³ HCl (1,19) und 100 *cm*³ heißem Wasser auf, filtriert kochend heiß, wäscht mit heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser aus und scheidet im Filtrat durch ev. doppelte Fällung mit Ammoniak Fe u. s. w. aus. Der Niederschlag wird unter Aufwirbeln mit heißem Wasser sorg-

fältig ausgewaschen. Im Filtrat, welches ungefähr 400 cm^3 betragen soll, fällt man nach dem Ansäuern mit 1 cm^3 Salzsäure den Schwefel in üblicher Weise als Bariumsulfat.

Bei Röstblenden, Galmei und Kieselzinkerzen werden 1–2 *g* eingewogen und die Säuremengen entsprechend erhöht. Auch hier ist Bromzusatz zu empfehlen.

Bei Zinkaschen und Zinkoxyden, die wenig *S* enthalten, werden 1–5 *g* mit 50–100 cm^3 stark gesättigter Brom-Salpetersäure kalt digeriert; sodann wird das überschüssige *Br* verkocht und die Flüssigkeit, ohne abzufiltrieren, mit NH_3 übersättigt u. s. w., Zinkaschen, die sich mit *Br-HCl* schwer aufschließen, oder Zinkoxyde müssen ebenso wie Flugstaub geschmolzen werden.

2. Schmelzaufschluß: 0,625 *g* Blende oder 1–2 *g* von anderen Substanzen werden mit Natriumsuperoxyd unter Zusatz von etwas Soda geschmolzen. In die wässerige Lösung der Schmelze leitet man längere Zeit CO_2 ein, um das *Pb* vollkommen zu entfernen. Man füllt in einem Meßkolben auf, filtriert einen aliquoten Teil ab, dampft zur Abscheidung von Kieselsäure zweimal mit *HCl* (1,19) zur Trockne, nimmt mit *HCl* auf, filtriert und fällt das Filtrat mit $BaCl_2$.

b) Bestimmung des Sulfidschwefels. 1 *g* Röstblende wird in einem geeigneten Apparat mit 100 cm^3 einer Lösung, welche auf 1 *l* 40 *g* Zinnchlorür und 750 cm^3 Salzsäure (1,19) enthält, gekocht. Die Apparatur ist vorher durch einen Kohlensäurestrom luftfrei zu machen, und es muß auch während des Erhitzens CO_2 durchgeleitet werden. Die schwefelwasserstoffhaltigen Gase durchstreichen einen aufrecht stehenden Kühler und werden durch ein 10-Kugelrohr geleitet, das $^n/_{10}$-Jodlösung (20 cm^3 genügen meistens) enthält, dann durch eine Vorlage, welche etwas Cadmium- oder Zinkacetatlösung enthält, und endlich durch ein mit 2 cm^3 $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung und einigen cm^3 Wasser beschicktes Gefäß. Man kocht etwa 20′, stellt die Flamme ab und leitet noch etwa 10′ durch. Man vereinigt die vorgelegten Flüssigkeiten und titriert das unverbrauchte Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück. Bei der Berechnung sind die vorgelegten 2 cm^3 Thiosulfatlösung zu berücksichtigen. Ein blinder Versuch ist anzustellen. Etwa vorhandene Sulfite werden natürlich mitbestimmt.

Die Untersuchung spezieller Hüttenprodukte, wie Salmiakschlacken, Zinkaschen, Zinkkrätzen, Zinkoxyde, Zinkstaub, Handelszink, Hart- und Bodenzink, Zinklegierungen, Zinkvitriol, Zinkweiß, s. Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses u. s. w. S. 318 ff.

Im Erzhandel haben sich bezüglich der zulässigen Differenzen bei den analytischen Bestimmungen durch Verkäufer und Käufer bestimmte Grenzen eingebürgert. Differenzen, die innerhalb dieser „Teilungsgrenzen" liegen, werden bei der endgültigen Gehaltsfestsetzung geteilt. Fallen die beiderseitigen Gehaltsbestimmungen außerhalb dieser Teilungsgrenze, so wird Schiedsanalyse vorgenommen.

Die Teilungsgrenzen betragen bei Erzen: für *Zn* in Deutschland meistens 1%, in Belgien häufig 0,5%, für *Fe* 0,4%, für *S* 1%, für *Pb* 0,5%, für *Cl* 0,2%, SiO_2 0,3–0,2%, für *CaO* 0,5%, für *MgO* 0,5%, für *BaO* 0,5%, bei Feinzink für die Verunreinigungen 0,05%.

Verwendung. Zink findet Verwendung als Gußmetall, als Walzmetall und Preßmetall. Das Eingießen muß möglichst kühl in erwärmte Formen geschehen, die bei kleinen Gußstücken aus Metall, bei großen aus Sand bestehen. Größere Gegenstände werden in mehreren Stücken gegossen, die mit gewöhnlichem Lot zusammengelötet werden. Um das starke Schwinden und Bildung von Poren zu vermeiden, wendet man Legierungen mit Zusätzen von Kupfer, Eisen, Blei, Zinn oder Antimon an, die den Guß gleichzeitig härter machen (vgl. E. H. SCHULZ, *Metall u. Erz* **13**, 279 ff. [1916]).

Walzzink. Zwischen 90 und 150° gewalztes Zink hat nach E. H. SCHULZ (*Metall u. Erz* **13**, 284 [1916]) eine Festigkeit von 19–25 *kg/mm*² und eine Dehnung von 15–18%. Das Walzen des Zinks geschieht in der Weise, daß das raffinierte Zink in Formen zu etwa 16 *mm* starken Platten von etwa 20 *kg* gegossen wird, die nach dem Abkühlen auf 150° zum Vorwalzwerk gehen, wo sie gestreckt und, nachdem sie auf das gewünschte Gewicht geschnitten sind, ausgewalzt werden. Das Fertigwalzen geschieht in besonderen Strecken, in denen die Bleche, zu Paketen vereinigt, unter steigendem Druck und sinkender Temperatur auf die gewünschte Stärke gebracht werden. Der Walzprozeß wird durch Fremdmetall stark beeinflußt. *Pb* über 1,25% beeinträchtigt die Streckbarkeit, ebenso *Fe* bei 0,12%, *Cd* bei 0,25%, *Sn* bei 0,02% und gleichzeitiger Anwesenheit von *Pb*, *Cd* und *Fe*, *As* bei 0,09%, *Cu* bei 0,08%. Bei Anwesenheit mehrerer Verunreinigungen addieren sich die schädlichen Wirkungen.

Preßzink. Unter Einhalten gewisser Bedingungen ist es möglich, Zink ebenso wie Messing und andere Metalle nach dem DICKschen Preßverfahren durch eine Lochmatrize zu einer Stange „auszuspritzen", in der die Gußstruktur verschwunden und infolge der starken Durcharbeitung ein sehr feinkörniges Gefüge von guten physikalischen Eigenschaften entstanden ist. Maßgebend für den günstigen Ausfall

dieser Veredlungsmethode zur Herstellung von Preßzink sind nach E. H. SCHULZ (*Metall u. Erz* **13**, 284 [1916]) Preßtemperatur, Preßgeschwindigkeit, Preßdruck und Verhältnis des Durchmessers des Ausgangsblocks zu dem der gepreßten Stange. Das Preßzink zeigt im Mittel eine Bruchgrenze von 17 kg/mm^2, eine Dehnung von 30%, eine Kerbzähigkeit von 0,55—0,85 mkg/cm^2 und eine Kugeldruckhärte von 40—50. Das Material ist sehr biegsam und geschmeidig und läßt sich zum feinsten Draht ausziehen. Es kommt in Stangen, Profilen und Röhren von 4—100 *mm* Durchmesser und einer Länge bis zu 6 *m* in den Handel, die sich gut bohren, drehen, biegen und löten lassen.

Ausgedehnte Anwendung findet Zink beim Verzinken, d. h. beim Überziehen anderer Metalle, hauptsächlich von Eisen, mit einer Zinkschicht. Es geschieht dies durch Aufschmelzverfahren (Feuerverzinkung), Bd. **VII**, 519, durch Aufspritzverfahren (Metallspritzverfahren), Bd. **VII**, 529, durch Einwirkung von Zinkdämpfen bzw. Zinkstaub (Sherardisieren, Cowperisieren, Dampfverzinken, Trockenverzinken, Verzinken durch Zementieren), Bd. **VII**, 531, oder Elektrolyse (Galvanisieren), Bd. **V**, 489. Unter „Coslettieren" versteht man ein Verfahren zum Verzinken, das darin besteht, daß die Gegenstände in ein kochendes Bad getaucht werden, das durch Verdünnen einer Pasta aus Phosphorsäure und Zink bereitet wird.

Über die Verwendung des Zinks zu Legierungen s. Bd. **X**, 714, und E. H. SCHULZ, Normalisierung von Zink und Zinklegierungen (*Metall u. Erz* **7**, 399 [1920]).

Für Dachrinnen, Regenröhren, zur Bekleidung von Fensterbrüstungen, für Wetterlutten im Bergbau wird fast ausschließlich Zinkblech benutzt. Auch zum Dachdecken, zur Herstellung von gestanzten Ornamenten, von Haus- und Gartengeräten, wie Kannen, Badewannen, Gießkannen u. s. w., wird Zinkblech benutzt. Als Münzmetall wurde Zink in Deutschland im Jahre 1917 verwendet. Zinkdraht wurde im Kriege in der Elektrotechnik an Stelle von Kupfer als Leitungsdraht, zum Bewickeln von Maschinen und Transformatoren u. s. w. benutzt.

Im Hüttenwesen wird Zink zum Entsilbern des Bleis (Blei, Bd. **II**, 457; Silber, Bd. **IX**, 430), zur Fällung von Gold aus Cyanidlösung verwendet. In der chemischen Industrie finden Zink und Zinkstaub als Reduktionsmittel ausgedehnte Anwendung. Im Laboratorium wird Zink zur Entwicklung von Wasserstoff und zu Reduktionszwecken gebraucht.

Statistik. Die Weltproduktion an Rohzink betrug nach B. NEUMANN (Die Metalle, bis 1901) und nach den statistischen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT:

	t	Preis pro 1 *t*		*t*	Preis pro 1 *t*		*t*	Preis pro 1 *t*
1800—1808	1 400	bis 1680 M.	1876—1880	1 059 264	378 M.	1918	836 200	242,8 $
1809—1815	3 764	über 600 „	1881—1885	1 424 207	303 „	1919	648 100	182,7 „
1816—1820	4 121	210—360 „	1886—1890	1 609 252	356 „	1920	714 300	163,1 „
1821—1825	33 329	512 „[1]	1891—1895	1 897 779	360 „	1921	437 400	99,2 „
1826—1830	42 807	280 „	1896—1900	2 276 768	391 „	1922	708 200	129,5 „
1831—1835	42 212	242 „	1901—1905	2 917 475	407 „	1923	948 100	143,5 „
1836—1840	77 755	372 „	1906—1910	3 762 300	468 „	1924	1 005 100	146,1 „
1841—1845	133 634	449 „	1911	902 100	505 „	1925	1 133 500	171,9 „
1846—1850	202 077	353 „	1912	974 600	526 „	1926	1 234 800	163,2 „
1851—1855	297 529	397 „	1913	1 000 800	456 „	1927	1 317 800	136,3 „
1856—1860	417 165	474 „	1914	888 300	107,6 $	1928	1 408 200	121,0 „
1861—1865	494 842	382 „	1915	833 500	309,6 „	1929	1 457 300	118,9 „
1866—1870	605 651	402 „	1916	977 900	317,8 „	1930	1 404 500	80,6 „
1871—1875	750 154	449 „	1917	922 600	242,3 „	1931	998 800	55,5 „

[1] (London).

Über die Bergwerksproduktion von Zink, die Hüttenproduktion von Rohzink und den Verbrauch an Rohzink der einzelnen Staaten sowie die Zinkpreise geben die nachfolgenden Tabellen, entnommen den Statistischen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M., 32. Jg. 1932, Auskunft.

Bergwerksproduktion von Zink[1].

Zinkinhalt 1000 metr. *t*	1913	1919	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Deutschland	250,3	136,5	52,8	63,8	99,4	132,5	137,4	147,4	154,3	104,0
Spanien	66,5	32,9	41,9	48,8	53,0	47,1	43,0	53,0	50,0	39,2
Italien	63,3	26,3	58,5	69,3	71,4	85,1	84,8	86,9	79,6	42,0
Rußland in Europa	31,4	–	1,0	1,7	2,0	2,0	2,0	2,2	2,5	3,0
Schweden	17,2	17,5	17,1	18,6	21,3	24,4	14,2	30,0	30,0	25,0
Frankreich	13,0	3,9	3,0	3,4	6,0	8,0	9,5	9,6	7,4	6,0
Griechenland	10,5	2,5	1,4	1,5	6,0	6,0	4,4	5,7	3,7	3,5
Großbritannien	5,9	2,5	0,8	0,6	0,7	1,3	0,7	0,9	0,7	0,5
Polen	–	4,4	101,0	124,0	129,0	108,0	100,0	105,0	100,0	60,0
Übriges Europa	4,1	1,2	2,7	2,7	2,8	4,3	3,8	5,6	16,5	30,0
Europa	462,2	227,7	280,2	334,4	391,6	418,7	399,8	446,3	444,7	313,2
a	416,2	202,4	245,0	295,0	345,0	365,0	350,0	390,0	390,0	275,0
Japan	15,8	7,0	10,0	10,0	12,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
China	3,9	2,5	10,0	15,0	12,0	3,0	4,0	11,0	5,0	3,0
Indo-China	14,0	7,7	16,8	20,8	25,2	21,8	21,5	18,8	14,0	10,0
Übriges Asien	2,3	–	8,4	7,5	22,9	35,1	42,0	46,2	52,5	56,0
Asien	36,0	17,2	45,2	53,3	72,1	69,9	77,5	86,0	81,5	79,0
a	32,0	15,2	40,0	47,0	63,0	62,0	68,0	75,0	72,0	69,0
Algier	36,9	7,0	22,5	24,0	26,0	26,0	15,0	14,0	8,0	3,6
Tunis	1,9	?	5,6	7,2	9,7	8,0	5,0	5,0	0,9	0,4
Rhodesien	–	–	–	2,0	0,1	–	13,6	22,5	19,3	7,0
Übriges Afrika	–	–	–	–	–	0,4	1,7	2,4	0,5	0,5
Afrika	38,8	7,0	28,1	33,2	35,8	34,4	35,3	43,9	28,7	11,5
a	34,8	6,0	25,0	29,0	32,0	30,0	31,0	39,0	25,0	10,0
Vereinigte Staaten	368,7	498,3	578,8	644,9	702,7	651,9	630,6	657,2	545,1	364,5
Mexiko	6,8	10,2	18,9	45,8	105,4	136,5	161,7	174,0	124,1	120,3
Canada	4,5	14,8	44,8	50,2	68,4	75,1	83,8	89,5	121,4	107,6
Übriges Amerika	2,1	1,9	1,5	3,9	23,0	17,0	12,3	35,7	34,1	55,0
Amerika	382,1	525,2	644,0	744,8	899,5	880,5	888,4	956,4	824,7	674,4
a	332,1	441,2	580,0	675,0	810,0	790,0	800,0	865,0	745,0	580,0
Australien	219,7	66,1	109,9	141,0	153,3	174,3	150,2	157,0	120,0	80,0
	186,7	56,1	95,0	120,0	130,0	145,0	130,0	130,0	100,0	65,0
Produktion	1138,8	843,2	1107,4	1306,7	1552,3	1577,8	1551,2	1689,6	1476,1	1131,1
a	1001,8	720,9	985,0	1166,0	380,0	1392,0	1379,0	1499,0	1312,0	999,0

Hüttenproduktion von Rohzink.

1000 metr. *t*	1913	1919	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Deutschland	281,1	93,4	41,5	58,6	68,3	84,1	98,1	102,0	97,3	45,3
Belgien	204,2	15,6	161,7	170,9	188,8	199,1	206,3	197,9	176,2	138,5
Großbritannien	59,1	29,8	38,3	42,3	19,3	50,4	56,3	59,2	49,4	21,6
Frankreich	64,1	18,3	58,9	67,1	74,6	82,6	96,8	91,6	90,7	62,5
Niederlande	24,3	–	18,2	21,1	24,8	26,2	26,9	25,7	23,3	19,3
Österreich-Ungarn	21,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Polen	7,6	4,4	93,1	114,3	123,7	150,3	161,8	169,0	174,7	130,6
Spanien	6,9	16,3	12,8	15,1	16,1	16,5	13,5	11,8	10,7	10,1
Norwegen	9,3	4,4	5,0	6,8	5,4	5,5	–	5,5	34,6	39,3
Schweden	2,1	2,3	3,5	4,7	4,8	4,6	5,1	4,7	4,1	–
Italien	–	1,3	6,0	6,5	7,6	7,4	10,7	15,7	19,0	15,7
Tschechoslowakei u. Jugoslawien	–	3,0	9,0	5,7	5,6	9,9	15,5	19,5	21,1	13,3
Rußland in Europa	–	–	0,8	1,7	2,0	2,0	2,4	2,2	2,5	5,0
Europa	680,4	188,8	448,8	514,8	540,0	638,6	693,4	704,8	703,6	501,2
Asien	1,5	19,8	15,0	17,2	18,5	18,7	22,0	26,9	28,8	30,2
Afrika	–	–	–	–	–	–	9,7	12,3	18,2	7,0
Vereinigte Staaten	314,5	422,5	469,3	518,9	561,0	537,5	546,7	567,4	451,8	264,9
Canada	–	11,3	24,9	34,9	61,3	66,7	74,2	78,1	110,2	107,3
Mexiko	–	–	–	1,3	5,9	6,4	11,2	15,1	29,4	35,2
Amerika	314,5	433,8	494,2	555,1	628,2	610,6	632,1	660,6	591,4	407,4
Australien	4,4	6,6	47,1	46,4	48,1	49,9	51,0	52,7	55,8	53,0
Produktion	1000,8	649,0	1005,1	1133,5	1234,8	1317,8	1408,2	1457,3	1347,8	998,8

[1] Gesamt-Zinkinhalt der Erze mit Ausnahme der Zahlen für die Vereinigten Staaten. – *a* Wahrscheinlich ausgebrachter Zinkinhalt.

Verbrauch von Rohzink.

1000 metr. t	1913	1919	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Deutschland	232,0	60,0	78,9	141,7	143,8	199,9	204,3	198,0	171,0	145,0
Großbritannien	194,6	117,0	153,3	169,0	161,8	185,6	184,0	190,2	155,0	149,1
Frankreich	81,0	53,2	113,5	99,9	110,5	107,6	125,3	116,3	127,0	110,0
Belgien	82,6	30,3	89.7	96,6	100,1	112,3	114,9	123,5	118,0	103,0
Deutschösterreich	40,3	5,0	2,6	3,2	3,9	6,2	7,1	7,8	7,5	6,3
Rußland	33,3	–	5,0	15,0	15,0	27,0	33,0	37,0	42,0	33,0
Skandinavien	11,0	31,5	8,0	9,4	7,4	8,0	9,4	12,0	12,0	11,8
Italien	10,8	17,3	16,6	20,1	18,0	17,0	21,2	22,9	23,2	19,5
Spanien	6,0	9,9	8,0	10,4	7,5	9,0	9,5	9,2	9,0	9,5
Niederlande	4,0	1,6	2,0	2,0	2,0	4,2	5,5	8,5	9,0	13,0
Übriges Europa	1,0	14,0	60,3	66,0	46,3	61,7	69,4	73,7	65,8	54,6
Europa	696,6	339,8	537,9	633,3	616,3	738,5	783,6	799,1	739,5	654,8
Japan	7,4	35,0	47,0	40,3	53,3	44,5	54,9	46,7	45,2	43,1
Übriges Asien	8,9	2,8	5,2	5,5	3,7	6,5	8,2	8.1	9,6	10,3
Asien	16,3	37,8	52,2	45,8	57,0	51,0	63,1	54,8	54,8	53,4
Afrika	0,6	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	1,8
Vereinigte Staaten	279,6	315,8	418,0	460,4	510,7	479,0	518,6	528,2	386,0	277,0
Übriges Amerika	3.5	2,5	10,0	17,3	25,7	26,4	29,7	34,8	27,9	23,9
Amerika	283,1	318,3	428,0	477,7	536,4	505,4	548,3	563,0	413,9	300,9
Australien	4,4	4,8	11,6	17,7	17.0	11,6	15,4	15,0	13,0	10,0
Verbrauch	1001,0	701,2	1031,2	1176,0	1228,2	1308,0	1412,4	1433,9	1223,2	1020,9

Zinkpreise.

Jahres-durch-schnitte	Ordinary brands in London in £ per long ton	Jahres-durch-schnitte	Ordinary brands in London in £ per long ton	Jahres-durch-schnitte	Ordinary brands in London in £ per long ton
1890	23. 5. –	1913	22. 14. 3	1927	28. 9. 10 31/32
1895	14. 12. 2	1919	42. 5. 2 1/2	1928	25. 5. 4 11/16
1900	20. 5. 6	1920	45. 4. 5 2/3	1929	24. 17. 7 21/23
1905	25. 7. 7	1925	36. 3. 4 3/8	1930	16. 16. 9 1/8
1910	23. – –	1926	34. 2. 8 1/4	1931	11. 10. 3 5/17

Über die Entwicklung der Bergwerksproduktion, der Hüttenproduktion und der Produktion von Elektrolytzink im Laufe der letzten Jahrfünfte macht die METALLGESELLSCHAFT in ihrem Texte zu ihren statistischen Zusammenstellungen 1931, 32. Jg., die nachfolgenden Angaben, die ein sehr klares Bild in dieser Richtung geben.

Zink-Bergwerksproduktion.

Jahresdurchschnitt	1909–1913		1926–1930		1930	
	in 10 0 t Zinkinhalt					
		%		%		%
Europa	444	41	415	26	421	28
Amerika	338	31	890	57	825	56
Australien	224	21	151	10	120	8
Afrika	41	4	36	2	29	2
Asien	33	3	77	5	81	6
Insgesamt	1080	100	1569	100	1476	100

Wie bei Blei so haben auch bei Zink die Ziffern der europäischen Bergwerksproduktion im Verlauf des letzten konjunkturellen Anstieges das Vorkriegsniveau nicht erreicht. Auch die australische und die afrikanische Zinkerzproduktion gehen, gemessen am Jahrfünft 1909–1913, stark zurück. Dagegen ergibt sich für den amerikanischen Kontinent und auch für Asien im gleichen Zeitraum ein ganz gewaltiger Aufschwung. Noch im Jahresdurchschnitt 1909–1913 liefern die europäischen Zinkgruben rund 41% des Zinkinhalts der gesamten Zinkerzförderung in der Welt, die amerikanischen rund 31%, die australischen rund 21% und die afrikanischen rund 4%. Im Jahresdurchschnitt 1926–1930 sind dagegen die entsprechenden Relativzahlen so: Der europäische Anteil sinkt bis auf rund 26%, der australische desgleichen bis auf rund 10%, dagegen erhebt sich der amerikanische auf rund 57% und der asiatische auf rund 5%. Diese Ziffern deuten eine wesentliche strukturelle Verschiebung an,

die sich im Verlauf der Nachkriegsjahre und des weltwirtschaftlichen Aufschwunges seit ungefähr 1922 innerhalb der Zinkwirtschaft der Welt ereignet hat. Auf dem amerikanischen Kontinent sind es neben den Vereinigten Staaten vor allem Mexiko, Canada, Neufundland, Bolivien und Peru, die mit neuen Erzförderungen auf den Markt kommen. In Asien entfällt der Zugang vor allem auf Britisch-Indien (Burma) und das asiatische Rußland (Tetiuhe).

Zink-Hüttenproduktion.

Jahresdurchschnitt	1900–1913		1926–1930		1930	
	in 1000 t					
		%		%		%
Europa	618	69	657	48	707	51
Amerika	272	31	625	46	591	42
Australien	3	0	51	4	56	4
Asien	1	0	24	2	32	2
Afrika	0	0	8	0	18	1
Insgesamt	894	100	1 365	100	1 404	100

Die Produktionsstatistik der Zinkhütten weist, über längere Zeiträume gesehen, auf ähnliche Entwicklungstendenzen hin wie die Statistik der Zinkerzproduktion. Im Vordergrund steht auch hier das starke Emporwachsen der überseeischen Zinkhüttenindustrie, meist im Anschluß und in enger geographischer Verbindung mit den Grubengebieten, teils aber auch nach Gesichtspunkten orientiert, die sich aus den besonderen Anforderungen des mehr und mehr in Anwendung kommenden Elektrolysenbetriebes und seines hohen Stromverbrauchs ergeben.

Bei rückschauender Betrachtung zeigt sich auch, welch eminente Bedeutung der Weltkrieg und die dadurch verursachte Abschnürung der wesentlichen europäischen Lohnhütten von ihrer, meist überseeischen, Alimentationsbasis für diese standortlichen Verschiebungen innerhalb der Zinkhüttenindustrie der Welt hatte. So entstehen in den Kriegs- und Nachkriegsjahren in den Vereinigten Staaten, in Canada und in Mexiko, in Australien, in Japan, in Indochina und neuerdings auch in Zentralafrika (Rhodesien) und im asiatischen Rußland Zinkhütten, die teils nach dem alten Destillationsverfahren arbeiten, zum größeren Teil aber nach neueren elektrolytischen Verfahren Zink gewinnen. Aber auch die europäische Zinkhüttenindustrie erholt sich wieder und erweitert im Verlauf des weltwirtschaftlichen Aufschwunges seit 1922 ihre Produktionsfähigkeit. Die neuen Werke arbeiten hier ebenfalls im wesentlichen nach irgend einem der neueren Elektrolyseverfahren.

In dieser Expansionsbewegung steht der amerikanische Kontinent an der Spitze. Er erhöht seinen Anteil von rund 31% an der Zinkproduktion der Welt im Jahresdurchschnitt 1909–1913 auf rund 46% im Jahresdurchschnitt 1926–1930, während der entsprechende Anteil der europäischen Zinkhütten (trotz absoluter Produktionszunahme) im gleichen Zeitraum von rund 69% auf rund 48% zurückgeht. Die Bedeutung, die der Zinkverhüttung in Australien und Asien in den Vorkriegsjahren zukam, war ganz gering, und Afrika besaß überhaupt keine Zinkhüttenindustrie. Im Jahresdurchschnitt 1926–1930 repräsentieren diese drei Kontinente bereits einen Anteil von rund 6% an der gesamten Zinkerzeugung in der Welt.

Wie erwähnt, handelt es sich bei den meisten im Verlauf der Nachkriegsjahre neu in Betrieb genommenen Zinkhütten um Zinkelektrolysen. Die Produktion von Elektrolytzink hat sich infolgedessen in den letzten Jahren ganz gewaltig erhöht, wie aus der folgenden Aufstellung hervorgeht.

Produktion von Elektrolytzink in der Welt.

Jahre	Amerika	Afrika	Australien	Asien	Europa	Elektrolytzink insgesamt	Elektrolytzink in Prozenten der gesamten Zinkproduktion
	in 1000 metrischen t						
1920	63,6	–	9,8	1,0	0,0	74,4	11
1921	34,5	–	1,7	1,5	0,3	38,0	9
1922	75,8	–	24,1	2,0	0,9	102,8	15
1923	91,8	–	41,8	2,0	2,4	138,0	15
1924	95,2	–	47,1	2,0	5,0	149,3	15
1925	106,6	–	46,4	2,1	5,5	160,6	14
1926	162,5	–	48,1	1,7	8,2	220,5	18
1927	168,9	–	49,9	1,9	10,6	231,3	18
1928	219,5	9,7	51,0	2,3	19,2	301,7	21
1929	219,8	12,3	52,7	2,4	44,5	331,7	23
1930	229,2	18,2	55,9	2,3	92,1	397,7	28
1931	181,6	7,0	53,0	3,0	82,8	327,4	33

Im Laufe der letzten Jahre wurde in zunehmendem Maße elektrolytisch hergestelltes Zink nicht als solches, sondern mit einem Zusatz von Blei unter der Bezeichnung Prime Western Zink zum Absatz gebracht. Da nicht genügend Bedarf für das im Preise höhere Elektrolytzink vorhanden war, versuchten die Zinkelektrolysen auf diese Weise, sich einen Markt für ihre Produkte zu schaffen. Die obigen Zahlen geben daher kein ganz zutreffendes Bild von der Entwicklung des Elektrolytzinkmarktes.

Zink-Rohmetallverbrauch.

Jahresdurchschnitt	1909—1913		1926—1930		1930	
	in 1000 t					
		%		%		%
Europa	630	69	736	56	740	61
Amerika	272	30	513	39	414	34
Asien	10	1	56	4	54	4
Australien	2	0	14	1	13	1
Afrika	1	0	2	0	2	0
Insgesamt	915	100	1 321	100	1 223	100

Produktion und Verbrauch sind bei Zink relativ gut geographisch ausbalanciert. Im Durchschnitt des letzten Vorkriegsjahrfünfts war die europäische Zinkwirtschaft so ziemlich autark, d. h. die europäische Zinkhüttenproduktion reichte bis auf einen kleinen Rest, der aus Übersee gedeckt werden mußte, aus, um den ganzen europäischen Bedarf an Zink zu decken. Daran ändert sich auch in den Nachkriegsjahren nichts Grundsätzliches. Im Durchschnitt der letzten 5 Jahre 1926—1930 beträgt die Zinkproduktion der europäischen Hütten immer noch rund 90% und im Jahre 1930 allein rund 95% des europäischen Zinkverbrauchs. Es bleibt also auf dem europäischen Markt nur ein verhältnismäßig enger Spielraum, um überseeisches Zink aufnehmen zu können. Die Lage ist in dieser Hinsicht bei Zink eine grundlegend andere als z. B. bei Kupfer und auch bei Blei. Der europäische Zinkmarkt und im besonderen die Londoner Zinkbörse sind daher auch viel sensibler und gegenüber Zufuhren aus den Überseeländern viel empfindlicher, als dies bei den übrigen Metallen der Fall ist. Der Umstand, daß den neuen amerikanischen Zinkproduktionsgebieten, wie Canada und Mexiko, die ja nur einen geringen Eigenbedarf an Metallen haben, ihr natürliches Absatzgebiet durch die Schutzzollpolitik der Vereinigten Staaten versperrt ist und sie infolgedessen den weitaus größten Teil ihrer Zinkproduktion auf den europäischen Markt bringen müssen (sofern sie nicht Absatz nach Japan und dem Fernen Osten, in Konkurrenz mit australischem Zink, finden), hat sehr viel zur Verschärfung der Lage am europäischen Zinkmarkt beigetragen und mit bewirkt, daß die Zinkpreise gegenüber den anderen Metallpreisen in den letzten Jahren am relativ stärksten gesunken sind. Es ist daher nur ein Akt der Selbstverteidigung, wenn innerhalb der europäischen Zinkwirtschaft allenthalben der Wunsch nach Schutzzöllen auftaucht, oder nach einem Kartell, bei dem die Interessen der europäischen Hütten gewahrt werden.

Von der Weltproduktion entfielen auf Deutschland:

1800—1820	9 285 t	1876—1880	469 578 t	1920	99 200 t
1821—1825	33 268 „	1881—1885	590 124 „	1921	90 000 „
1826—1830	42 462 „	1886—1890	669 762 „	1922	72 000 „
1831—1835	35 085 „	1891—1895	716 110 „	1923	32 400 „
1836—1840	54 304 „	1896—1900	766 965 „	1924	41 500 „
1841—1845	86 851 „	1901—1905	912 002 „	1925	58 600 „
1846—1850	125 244 „	1906—1910	1 078 433 „	1926	68 300 „
1851—1855	189 037 „	1911—1915	1 224 200 „	1927	84 106 „
1856—1860	245 878 „	1916	178 100 „	1928	98 100 „
1861—1865	294 402 „	1917	186 500 „	1929	102 000 „
1866—1870	324 058 „	1918	185 200 „	1930	97 300 „
1871—1875	324 201 „	1919	93 400 „	1931	45 300 „

Der Verbrauch Deutschlands an Rohzink ergibt sich aus der nachfolgenden Zusammenstellung:

1911	221 800 t	1918	185 000 t	1925	141 700 t
1912	225 800 „	1919	60 000 „	1926	143 800 „
1913	232 000 „	1920	71 800 „	1927	199 900 „
1914	200 000 „	1921	64 200 „	1928	204 300 „
1915	190 000 „	1922	75 700 „	1929	198 000 „
1916	170 000 „	1923	58 500 „	1930	171 000 „
1917	165 000 „	1924	78 900 „	1931	145 000 „

Deutschland war das erste Zinkproduktionsland; als zweites folgte 1823 Österreich-Ungarn, dann 1833 Rußland, 1837 Belgien, 1845 Spanien, 1855 Frankreich und England, 1873 die Vereinigten Staaten, 1888 Australien, 1895 Holland, 1897 Italien, 1911 Norwegen und Schweden, 1913 Japan und 1916 Canada. Bis 1906 marschierte Deutschland an der Spitze der Zinkproduktion; 1907 überflügelten die Vereinigten Staaten Deutschland mit etwa 18 000 t; im nächsten Jahre stand Deutschland noch einmal an der Spitze, die dann seit 1909 bis heute endgültig von den Vereinigten Staaten behauptet wird, während Deutschland das zweitgrößte und Belgien das drittgrößte Zinkproduktionsland ist. Eine gewaltige Steigerung ihrer Produktion haben im Kriege die Vereinigten Staaten, Norwegen, Schweden, Spanien, Canada und Japan erfahren. Die Vereinigten Staaten haben im Kriege ihre Friedensproduktion fast um das Doppelte gesteigert, Japan sogar um das 9fache. 1920 ist die Produktion Japans wieder auf den Friedensstand gesunken. Infolge des Krieges ist Canada 1916 in die Reihe der zinkproduzierenden Länder eingetreten und hat 1920 eine Produktion von 18 100 t erreicht.

Die zinkproduzierenden Länder können ihren Erzbedarf meistens nicht aus dem heimischen Zinkerzbergbau decken, sondern sind auf die Verhüttung ausländischer Erze angewiesen, wie aus den obigen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT über Bergwerksproduktion und Hüttenproduktion an Zink hervorgeht.

Die allgemeinübliche Kaufformel für Zinkblende vor dem Kriege war:

$$V = \frac{0,95\ P\ (T-8)}{100} - x \pm 0,20 \text{ (Basis 20 £ Zinkpreis)},$$

worin V den Erzpreis für 100 *kg* Trockengewicht, P den jeweiligen Londoner Preis für Zink, umgerechnet in M., oder auch den Zinksyndikatpreis, T den Zinkgehalt des Erzes in Prozenten und x den Schmelzlohnabzug bedeutet. Der Schmelzlohnabzug schwankt, je nach der Marktlage, nach der Beschaffenheit und nach dem Gehalt der Erze; er hat vor dem Kriege etwa 5,50–6 M. mit einem Zuschlag bzw. Abschlag von 0,20 M. für 1 £ über oder unter 20 £ Zinkpreis für 100 *kg* loco Hütte betragen. Im allgemeinen bildet eine Blende mit 35% *Zn* die untere Grenze.

Die Kaufformel für Galmei ist meistens: $V = \frac{P(T-7)}{100} - x \pm 0,20$ (Basis 20 £ Zinkpreis).

Der Schmelzlohnabzug betrug vor dem Kriege etwa 4,0–4,5 M. für 100 *kg*. Ist die Blende stark bleihaltig, so muß der 8% *Pb* übersteigende Gehalt und bei silberhaltiger Blende der 150 *g Ag* in der *t* übersteigende Gehalt bezahlt werden. Vor dem Kriege wurde jedes % *Pb* über 8% mit etwa 0,13 M. und jedes *g Ag* über 150 *g* mit etwa 0,4 Pf. pro 100 *kg* Erz berechnet.

Eine kritische Studie über den Wert des Zinks in Erzen wurde von PAUL (*Metall u. Erz* **17**, 449, 475, 514 [1920]; **18**, 59, 126 [1921]) veröffentlicht.

Literatur: Chemikerfachausschuß der GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE e. V. Berlin, Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Hüttenprodukten. II. Aufl., Berlin, Selbstverlag der GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE e. V. 1931. – E. GÜNTHER, Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Halle 1904. – H. O. HOFMAN, Metallurgy of Zinc and Cadmium. Mc Graw Hill Book Company. New York 1922. – W. HOLTMANN, Der Zinkdestillationsprozeß. Halle 1927. – W. R. INGALLS, The metallurgy of Zinc and Cadmium. The Engineering and Mining Journal. London 1903. – FR. KRANTZ, Die Entwicklung der oberschlesischen Zinkindustrie in technischer, wirtschaftlicher und gesundheitlicher Hinsicht. Kattowitz 1911. – D. M. LIDDELL, Handbook of non-ferrous metallurgy. Bd. II. New York 1926. – R. G. M. LIEBIG, Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten. Leipzig 1913. – A. LODIN, Métallurgie du Zinc. Paris 1905. – C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. Bd. II., 2. Aufl., Berlin 1904. – V. TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Bd. II, Leipzig 1929. – A. WEJNARTH, Beiträge zur Kenntnis der elektrothermischen Zinkgewinnungsmethode. – L. VON WIESE, Beiträge zur Geschichte der wirtschaftlichen Entwicklung der Rohzinkfabrikation. Frankfurt a. M. 1902. *R. Hoffmann † (E. Schuchard †).*

Zinkfarben. Von den Zinkfarben haben die weißen eine überragende Wichtigkeit, insbesondere die aus Zinksulfid und Bariumsulfat bestehende Lithopone und das aus Zinkoxyd bestehende Zinkweiß. Zinksulfid selbst wird für gewöhnliche Anstrich- oder Färbezwecke seltener verwendet, ist aber zur Herstellung hochdeckender Stanzemaillen, Nitroemaillen u. s. w. sehr geschätzt. Seine Darstellung soll im Anschluß an die der Lithopone kurz behandelt werden.

Weiße Zinkfarben. Hierher gehören die Lithopone und ähnliche Zinkfarben, welche Schwefelzink als wesentlichen Bestandteil enthalten, und das Zinkweiß.

Lithopone (Zinksulfidweiß, Sulfidweiß, Zinkolithweiß, Patentweiß, Emailleweiß, Griffithsweiß, Charltonsweiß, Orrs Zinc-White) wurde zuerst 1853 von DE DOUHET durch Umsetzung von Zinksulfat mit Schwefelbarium fabrikmäßig hergestellt und als Metallweiß in den Handel gebracht. J. B. ORR in Glasgow (*E. P.* 517 [1874]) gewann die Farbe auf gleiche Weise, unterwarf sie aber einem Glüh- und Abschreckungsprozeß, um sie deckfähiger und weißer zu machen. Diese Operation ist als eine grundlegende Verbesserung aufzufassen. BOULEZ führte 1877 den Namen „Lithopone" ein, der sich Anerkennung errang. In Deutschland befassen sich heute 12 Werke mit der Herstellung von Lithopone, von denen die größten die SACHTLEBEN A. G. FÜR BERGBAU UND CHEMISCHE INDUSTRIE (Werk Homberg) und die *I. G.* (Werk Leverkusen) sind.

Als zinkische Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Lithopone dienen in erster Linie Hüttenzinkoxyd (Bd. **X**, 605 ff.) und zinkhaltige Schwefelkiesabbrände. In untergeordnetem Maße werden auch Zinkvitriole, Ofenbruchschlacken von der Zinkdestillation u. s. w. verarbeitet.

Hüttenzinkoxyd wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Zinksulfatlösung der Reinigung von Fremdmetallen unterworfen (s. Zinksulfat, Bd. **X**,

720), da diese bei der Fällung und Glühung eine Beeinträchtigung der reinen Weiße von Lithopone bewirken würden. Die gereinigte Zinklauge wird mit Bariumsulfidlauge (Bd. **II**, 120) gefällt. Die Umsetzung des Zinksulfates mit Bariumsulfid erfolgt quantitativ nach der Gleichung $ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4$. Neben Hüttenzinkoxyd werden zinkhaltige Schwefelkiesabbrände durch Abrösten zinkhaltiger Schwefelkiese (Gewinnung von Schwefelsäure) entstanden, in größtem Maßstabe verarbeitet. Sehr bedeutende derartige Schwefelkiesvorkommen befinden sich im Siegerland (SACHTLEBEN A. G. FÜR BERGBAU UND CHEMISCHE INDUSTRIE). Die Abbrände werden in den Lithoponefabriken in mechanischen Röstöfen mit Steinsalz geröstet, um das größtenteils in wasserunlöslichen Verbindungen vorliegende Zink der Abbrände in wasserlösliches Zinkchlorid zu überführen (Verfahren der „chlorierenden Röstung"). Bei diesem Röstprozeß entsteht als Nebenprodukt Natriumsulfat ($ZnS + 2\,NaCl + 2\,O_2 = ZnCl_2 + Na_2SO_4$). Die durch Auslaugen des Röstproduktes gewonnene Zinklauge stellt demnach ein Gemisch von Zinkchlorid und Natriumsulfat dar. Die Rückstände, im wesentlichen Eisenoxyde, werden auf Eisen verhüttet. Die Zinklauge wird vor der Fällung, wie oben beschrieben, von Fremdmetallen gereinigt. Enthält die gemischte Zinkchlorid-Natriumsulfat-Lauge auf 1 Mol Zinkchlorid 1 Mol Natriumsulfat, so erfolgt die Umsetzung mit Bariumsulfid nach der Gleichung:

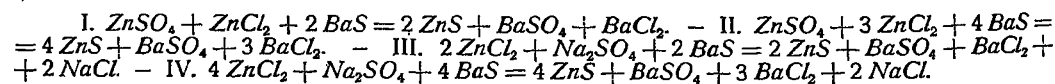
$$ZnCl_2 + Na_2SO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4 + 2\,NaCl.$$

Es entsteht wie bei der Fällung reiner Zinksulfatlösungen ein Produkt, welches auf 1 Mol Zinksulfid 1 Mol Bariumsulfat, d. h. 29,4% ZnS und 70,6% $BaSO_4$ enthält. Ein solches Produkt wird mit „Rotsiegel" bezeichnet.

Zur Fällung von Lithopone dienen große, mit Rührwerken ausgestattete Bottiche. Man läßt die heiße Zink- und Bariumsulfidlauge unter stetigem Rühren zusammenfließen und reguliert zum Schluß die Vollständigkeit der Umsetzung durch geringe Zugabe der einen oder anderen Lauge. Der Niederschlag der sog. „Rohlithopone" wird auf Filterpressen oder Drehfiltern abfiltriert. Man trocknet das Produkt in Trockenkanälen oder Trockentrommeln. Es bildet nach der Trocknung trübweise, ziemlich harte Stückchen.

Zum Glühen der Rohlithopone dienen Drehrohröfen (*D. R. P.* 274 491, 506 145, SACHTLEBEN-A. G., *D. R. P.* 418 258, *I. G.*) bzw. Generatormuffelöfen (R. STEINAU, *Chem.-Ztg.* **44**, 974 [1920]) oder (in älteren Fabriken) Retorten. Möglichster Ausschluß von Luft beim Glühprozeß ist von großer Wichtigkeit. Die noch glühende Lithopone läßt man in Wasser fallen, d. h. sie wird abgeschreckt. Durch diesen Abschreckungsprozeß wird die Struktur des Materials völlig verändert. Es wird weicher und wesentlich deckfähiger. Völlige Feinheit erlangt das Material durch Naßmahlen auf Stein- oder Kugelmühlen. Schließlich folgt Auswaschen, Abpressen, Trocknen und Trockenmahlen.

Nach den bisher geschilderten Verfahren wird eine molekulare Lithopone mit theoretisch 29,4% Zinksulfid und 70,6% Bariumsulfat erhalten. Lithopone mit höherem Zinksulfidgehalt läßt sich beispielsweise nach einer der folgenden Gleichungen herstellen:



I. $ZnSO_4 + ZnCl_2 + 2\,BaS = 2\,ZnS + BaSO_4 + BaCl_2$. — II. $ZnSO_4 + 3\,ZnCl_2 + 4\,BaS = 4\,ZnS + BaSO_4 + 3\,BaCl_2$. — III. $2\,ZnCl_2 + Na_2SO_4 + 2\,BaS = 2\,ZnS + BaSO_4 + BaCl_2 + 2\,NaCl$. — IV. $4\,ZnCl_2 + Na_2SO_4 + 4\,BaS = 4\,ZnS + BaSO_4 + 3\,BaCl_2 + 2\,NaCl$.

Wenngleich theoretisch noch andere Methoden möglich sind, so werden diese im großen doch nicht angewandt, da sie entweder unrentabel oder schwierig zu handhaben sind.

Die farbtechnischen Eigenschaften der Lithopone werden unten behandelt. Die Frage der Lichtechtheit der Lithopone, die in früheren Jahren große Schwierigkeiten bereitet hat, sei aber bereits an dieser Stelle besprochen. In früheren Jahren dunkelte Lithopone nach und nahm einen grauen Farbton an, wie schon L. PHIPSON

(*B.* **14**, 2226 [1881]; *Chem. News* **43**, 283; **44**, 51, 73, 138, 191 [1881]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **93**, 387 [1881]) beobachtet hat. Im Dunkeln ging die Färbung wieder zurück (W. OSTWALD, *Ztschr. Elektrochem.* **11**, 944 [1905]). Die Ansichten über den der Schwärzung zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus gehen noch heute sehr auseinander. Es ist eine Reihe von Hypothesen formuliert worden, die teils in wissenschaftlichen Arbeiten, teils in Patenten ausgesprochen werden. Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen kann als ziemlich sicher angenommen werden, daß die Schwärzung des geglühten Zinksulfids im Licht durch feinverteiltes Zink hervorgerufen wird.

Was die wissenschaftlichen Arbeiten über diesen Gegenstand betrifft, so sei auf folgende Literaturstellen verwiesen: L. PHIPSON, l. c.; J. CAWLEY, *Chem. News* **44**, 51, 167 [1882]; *B.* **15**, 1351 [1882]; *Chem. News* **63**, 88 [1891]; *Chem. Ztrlbl.* **1891**, I, 569; *B.* **24**, 389 [1891]; R. ALBERTI, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 1565; **1906**, II, 651; J. PERRIN, *Ann. Physik* **10**, 133 [1918]; W. J. O'BRIEN, *Journ. physical Chem.* **19**, 113 [1915]; *Chem. Ztrlbl.* **1915**, II, 444; LOEB und SCHMIEDEKAMP, Proc. of the Nat. of Sc. **7**, 202 [1921]; A. EIBNER, *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 474; R. STEINAU, *Chem.-Ztg.* **44**, 974 [1920]; **45**, 741 [1921]; G. DURST, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 709 [1922]; P. LENARD, *Ann. Physik* **68**, 553 [1922]; E. MAASZ und R. KEMPF, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 609 [1922]; **36**, 293 [1923]; A. EIBNER, *Chem.-Ztg.* **47**, 13 [1923]; A. SCHLEEDE, *Ztschr. physikal. Chem.* **106**, 386 [1923]; A. JOB und G. EMSCHWILLER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 313 [1923]; A. EIBNER, *Chem.-Ztg.* **49**, 345 und 370 [1925].

Die lückenhafte Erkenntnis der Ursache der Erscheinung spiegelt sich in den zahlreichen Patenten wieder, welche Abhilfe bringen wollen. An Patenten seien die folgenden angeführt: R. ALBERTI, *D. R. P.* 163 455, Zusatz von Bariumsuperoxyd zur geglühten Lithopone; R. ALBERTI, *D. R. P.* 170 478, Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd; R. STEINAU, *D. R. P.* 197 166, Zusatz von Alkalinitriten und Magnesiumcarbonat; H. ALLENDORF, *D. R. P.* 202 253, Zusatz von Erdalkali- oder Tonerdeseifen; W. OSTWALD und E. BRAUER, *D. R. P.* 202 420, Zusatz von Alkalicarbonaten-, -phosphaten und -sulfiden; W. OSTWALD und E. BRAUER, *D. R. P.* 202 709, Glühen in indifferentem Gasstrom; R. ROSENTHAL, *D. R. P.* 229 642, 254 639, Zusatz von Erdalkaliphosphaten oder -silicaten und Zusatz von alkalisch wirkenden Alkalisalzen; W. BRASE, *D. R. P.* 254 291, Zusatz von Alkalinitraten; *Bayer*, *D. R. P.* 259 953, Elektrolytische Einwirkung auf aufgeschlämmte Lithopone; G. ENGELMANN, *D. R. P.* 264 904, Behandlung mit schwefliger Säure während der Fällung; EIBNER, *D. R. P.* 324 646, Entfernung sämtlicher Fremdmetalle; CHEM. FABRIK MARIENHÜTTE, *D. R. P.* 334 934, Verwendung chlorfreier Materialien und Laugenreinigung mit Permanganat und Soda; *Bayer*, *D. R. P.* 383 565, Zusatz von Titandioxyd; *Bayer*, *D. R. P.* 435 840, Zusatz geringer Kobaltmengen; MAASS und KEMPF, *D. R. P.* 444 433, Behandlung mit Sulfiten, Thiosulfaten u. s. w.

Manche dieser an sich brauchbaren Patentvorschläge sind entweder unökonomisch, praktisch schwer durchführbar oder haben Nachteile, die sie entwerten, so Einbuße der Lithopone an Deckfähigkeit, Weiße oder Feinheit, größeren Ölverbrauch beim Anreiben u. a. m. Von den zahlreichen Patenten ist das 1924 erteilte Patent *Bayer*, Nr. 435 840 (Erfinder: G. JANTSCH und P. WOLSKI), von größter Bedeutung, wonach den Zinklaugen 0,02–0,5‰ Kobaltsalze (*Co* als Metall berechnet auf das im Sulfid enthaltene metallische *Zn*) zugesetzt werden. Die zu 96% im LITHOPONE-KONTOR, Köln, zusammengeschlossene deutsche Lithoponeindustrie arbeitet ausschließlich und mit vorzüglichem Erfolg nach diesem Kobaltverfahren, welches übrigens bereits seit 1912 in den Betrieben der SACHTLEBEN A. G. zur Anwendung kommt (Erfinder: H. PÜTZER). Seit Einführung dieses Verfahrens sind Klagen über Lichtempfindlichkeit der LK-Lithopone vollständig verstummt.

Gute Resultate gibt ferner das im *A. P.* 1 657 195 bzw. *Ö. P.* 180 343 beschriebene Verfahren, das auf einer möglichst vollständigen Fernhaltung von Chlorverbindungen aus der Lithopone beruht, wobei die Glühtemperatur sich nach der Höhe des geringen, noch vorhandenen Chlorgehaltes richtet und ev. noch Alkali-Phosphate oder -Silicate zugesetzt werden (vgl. *D. R. P.* 229 642 von R. ROSENTHAL).

Handelsmarken. Wertbestimmender Bestandteil der Lithopone ist das Zinksulfid. Die im LITHOPONE-KONTOR, Köln, vereinigten deutschen Lithoponefabriken stellen eine Reihe von Sorten mit verschiedenem Zinksulfidgehalt her, die nach Handelsbrauch durch die Farbe der an den Fässern angebrachten Siegel (die außerdem einen Aufdruck des *ZnS*-Gehaltes tragen) unterschieden werden. Es werden folgende Siegel in den Handel gebracht: Silbersiegel (60%), Bronzesiegel (50%), Grünsiegel (40%), Lilasiegel (35%), Rotsiegel (30%), Gelbsiegel (15% *ZnS*). Ein Spielraum von 1% ist gestattet.

Analytisches. Bei der Analyse handelt es sich zunächst um die Bestimmung der beiden Hauptbestandteile Zinksulfid und Bariumsulfat. Ein Nebenbestandteil, der durch den Fabrikationsprozeß entsteht, ist Zinkoxyd. Lithopone soll nicht mehr als 1% Zinkoxyd (bezogen auf Rotsiegel) enthalten. Spurenweise sind in technisch reiner Lithopone noch enthalten: Zinkoxysulfid, Zinkoxysulfat, Bariumsulfid, Bariumcarbonat, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd.

a) Zinkbestimmung. 1. (Gesamtmenge des als Sulfid und Oxyd vorhandenen Zinks). Eine genau abgewogene Menge Lithopone (etwa 5 *g* Gelbsiegel, 2,5 *g* Rotsiegel, 2,2 *g* Lilasiegel, 1,9 *g* Grünsiegel, 1,5 *g* Bronzesiegel, 1,3 *g* Silbersiegel) wird in doppelter Einwaage in 250-*cm*³-Meßkolben mit 25 *cm*³ 25%iger Salzsäure (*spez. Gew.* 1,12) und etwas Wasser gekocht, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Um sicher alle Sulfide zu zerstören, gibt man zum Schluß noch einige Tropfen *konz.* Salpetersäure hinzu. Der auf Zimmertemperatur abgekühlte Kolben wird mit destilliertem Wasser auf 250 *cm*³ aufgefüllt. Ohne zu filtrieren, werden 50 *cm*³ herauspipettiert und auf etwa 250 *cm*³ mit Wasser verdünnt. Nun gibt man nacheinander 5 *cm*³ 50%iger Weinsäure und 5 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung hinzu und neutralisiert mit Ammoniak, bis Kongopapier rein rot wird, erhitzt zum Sieden, setzt 8 *cm*³ 25%iges Ammoniak (*spez. Gew.* 0,91) hinzu und titriert heiß mit einer Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Titer. Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man durch Auflösen von etwa 22 *g* Ferrocyankalium zum *l*. Die Einstellung erfolgt gegen eine aus chemisch reinem Zink hergestellte Zinkchloridlösung von bekanntem Gehalt. Bei Massenanalysen ist zweckmäßig die Ferrocyankaliumlösung so einzustellen, daß 1 *cm*³ genau 0,01 *g* Zinksulfid entspricht. Bei der Einstellung ist darauf zu achten, daß unter den gleichen Verhältnissen, insbesondere mit dem gleichen Ammoniakzusatz gearbeitet wird wie bei der Analyse. Die Ferrocyankaliumlösung ist nach erfolgter Einstellung gegen Licht geschützt aufzubewahren. Die Titration ist beendet, wenn ein Tropfen der Lösung auf einer Tüpfelplatte beim Zusatz von 1 Tropfen 50%iger Essigsäure einen ganz schwachen, blaugrauen Umschlag zeigt, der bei weiterem Zusatz von 3 Tropfen 50%iger Essigsäure verstärkt wird.

2. Bestimmung des Zinkoxydgehaltes. 10 *g* Lithopone werden mit 100 *cm*³ einer 5%igen Essigsäure 10′ in einem mit Uhrglas bedeckten Literbecherglas gekocht; dann wird die ganze Masse, ohne zu filtrieren, mit Wasser auf etwa 250 *cm*³ aufgefüllt. Alsdann gibt man wie bei 1. Weinsäure, Eisenchlorid und Ammoniak hinzu und titriert wie bei 1. mit Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Titer.

Die vorstehend beschriebenen Methoden werden heute in der deutschen Lithoponeindustrie allgemein angewandt (vgl. *Farben Ztg.* 1928, 1657). Es ist handelsüblich, als Zinksulfidgehalt den nach 1. aus der Menge Gesamtzink errechneten Wert anzugeben, sofern sich der Zinkoxydgehalt in normalen Grenzen hält (Rotsiegel nicht über 1%, Silbersiegel nicht über 2%).

b) Bestimmung des Zinksulfids aus dem Sulfidschwefel. Sie ergänzt die obige Zinkbestimmung. Bariumsulfid, das selten als Verunreinigung vorkommt, muß vorher durch Wasser ausgewaschen werden (J. F. SACHER, *Farben Ztg.* 15, 1810 [1910]). Man erhitzt die Lithopone in einem mit Bromdampf beladenen Kohlendioxydstrom und fängt den Bromschwefel in Salzsäure auf u. s. w. SACHER reduziert den Sulfidschwefel mit Zinn und *konz.* Salzsäure zu Schwefelwasserstoff (vgl. A. HARDING, *B.* **14**, 2085 [1881]; F. P. TREADWELL, *B.* 25, 2377 [1901]) und oxydiert diesen in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure.

Eine maßanalytische Bestimmung des Sulfidschwefels nach Überführung in Schwefelwasserstoff s. H. WOLFF, *Farben Ztg.* **15**, 1859.

c) Bariumsulfat bestimmt man durch Wägung des bei der Zersetzung der Lithopone mit Salzsäure gebliebenen Rückstandes.

d) Wasserbestimmung. Lithopone soll nicht mehr als 0,2–0,3% Wasser ergeben.

e) Prüfung auf Lichtechtheit, die von maßgebender Wichtigkeit ist, erfolgt durch praktische Versuche.

Verwendung. Lithopone hat ein außerordentlich ausgedehntes Verwendungsgebiet erlangt, was in erster Linie auf ihre vorzügliche Deckfähigkeit und ihre Preiswürdigkeit zurückzuführen ist. Infolge des hohen Lichtbrechungsexponenten von Zinksulfid (2,37) und ihrer geringen Teilchengröße besitzt sie ein hohes Reflexionsvermögen. Heute wird weit über die Hälfte des Gesamtbedarfs an Weißfarben allein durch Lithopone gedeckt. Die Weltproduktion an Lithopone hat 300 000 *t* bereits überschritten. Vor dem Bleiweiß hat Lithopone den Vorteil, gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich, spezifisch viel leichter, ungiftig und wesentlich billiger zu sein. Die Deckkraft von Lithopone Rotsiegel steht auf völlig gleicher Stufe mit Bleiweiß und ist wesentlich besser als die Deckfähigkeit von Zinkweiß. Die höherprozentigen Sorten zeichnen sich durch besonders gute Deckfähigkeit aus. Das Gebiet des Innenanstrichs hat sich die Lithopone heute fast vollständig erobert, doch wird Lithopone heute auch bereits in großem Maßstabe im Außenanstrich verarbeitet. Hier ist die Verwendung zu Grundanstrichen seit langen Jahren üblich. Auch zu letzten Deckanstrichen läßt sich Lithopone außen verwenden, wenn etwa 10% des Leinölfirnis durch Leinölstandöl ersetzt werden. Bei besonders stark beanspruchten Anstrichen empfiehlt sich, der Lithopone 25% Zinkweiß zuzusetzen. Lithopone läßt sich in Ölfirnis, Öllack, Spirituslack (hierfür besondere Spritlack-Lithopone), Celluloselack, Casein-

Emulsionen, Leim und Kalk verarbeiten. In Leinöl zur pastosen Konsistenz angerieben, enthält Lithopone 12–14%, Bleiweiß 9–11% und Zinkweiß 18–22% Leinöl; für streichfähige Konsistenz sind die entsprechenden Zahlen etwa 30–35% bzw. 20 bis 25% bzw. 45–50%.

Des weiteren findet Lithopone Verwendung bei der Herstellung von Buntfarben, Künstlerfarben, Tapetenfarben, Lacken, Celluloid, Galalith, Hartgummi, Kautschukwaren, Linoleum, Kunstleder, Linkrusta, Wachstuch, Balatum, Kunststeinen, keramischen Massen, plastischen Massen, in der Appretur, kosmetischen Artikeln u. s. w.

E. Becker.

Zinksulfid (s. auch Bd. X, 721) besitzt die $2^1/_2$–3fache Deckkraft der Lithopone. Die Herstellung kann durch Ausfällen einer gereinigten etwa 10%igen Lösung von Zinksulfat mit Schwefelwasserstoff erfolgen, wobei ein grobkörniges *ZnS* erhalten wird, das sich gut filtrieren und auswaschen läßt (J. EINIG, *Chem.-Ztg.* **1932**, 185). Technisch wichtig ist ferner das von H. W. v. STUCKLÉ im *D. R. P.* 171 872 (s. auch *D. R. P.* 167 172, 167 498, 179 922) beschriebene Verfahren. Darnach wird metallisches Zink in Natronlauge gelöst und die so erhaltene Natriumzinkatlösung mit der berechneten Menge Natriumsulfid versetzt, unter Vermeidung eines Überschusses. Hierbei scheidet sich das *ZnS* in leicht filtrierbarer Form ab, es läßt sich leicht trocknen und zerfällt dann zu einem unfühlbaren Staub. Ein wichtiger Vorteil dieses Verfahrens ist der Umstand, daß die Gesamtmenge des Na_2S in Form von reiner Natronlauge als wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird. Die technische Durchführung erfolgt derart, daß zu einer bestimmten Menge Natronlauge überschüssiges Zink gegeben wird und nach Überführung der Zinkatlösung in *ZnS* nur etwa $^4/_5$ der breiigen Reaktionsmasse abgezogen wird. Der verbleibende Rest von *Zn* und Natronlauge sichert die Kontinuierlichkeit des Betriebes, indem nur neue Mengen *Zn* und Schwefelnatriumlauge zugesetzt werden müssen. Das auf diese Weise hergestellte technische Zinksulfid enthält nach COFFIGNIER (*Bull. Soc. chim. France* [4] **1**, 681) etwa 81,4% *ZnS*, 12,75% *ZnO* neben wasserlöslichen Substanzen und H_2O.

Von den weiteren Vorschlägen zur Herstellung von *ZnS* seien erwähnt: Nach BUDDERUS (*D. R. P.* 104 109) soll die Fällung unter Zusatz von Kalkstein u. dgl. zur Bindung der freiwerdenden Säure erfolgen; vgl. auch *D. R. P.* 381 423 von CLERC NIHOUL. – J. C. A. MEYER (*D. R. P.* 235 390) zerstäubt *konz.* Zinksulfatlösungen in einer H_2S-Atmosphäre. – FLÜGGE (*D. R. P.* 259 234) reinigt Alkalizinkatlösungen mit geringen Mengen *Zn*-Staub und fällt dann mit Na_2S. – GOLDSCHMIDT und SOHN (*D. R. P.* 262 701) setzen $ZnSO_4$-Lösung mit Na_2S bei 195° unter Druck um. – P. PIPEREAUT und A. VILA (*D. R. P.* 223 837) kochen eine Lösung von *ZnO* in Natronlauge mit Schwefel.

Während die früher im Handel befindlichen Zinksulfide lichtempfindlich waren, zeigt das unter dem Namen Sachtolith von der SACHTLEBEN A.-G. FÜR BERGBAU UND CHEMISCHE INDUSTRIE, Köln, hergestellte *ZnS* weitgehende Übereinstimmung mit Lithopone. Es wird nach dem *D. R. P.* 435 840 durch Zusatz geringer Mengen von Kobalt lichtbeständig gemacht. Es findet Verwendung als Anstrichfarbe, zur Herstellung weißer und farbiger Stanzemaille, als Pigment in der Kautschukindustrie.

F. Ullmann.

Zinkweiß, Schneeweiß, Blütenweiß, Chinesisches Weiß (Bd. VII, 597), Blanc de neige, ist reinstes Zinkoxyd (Bd. X, 718) von blendend weißer Farbe.

Die Zinkweißdarstellung soll zuerst in Frankreich erfolgt sein, wo COURTOIS 1770 der Akademie von Dijon die Verwendung von Zinkweiß als Anstrichfarbe empfahl und 1781 die Herstellung des Zinkweißes über die Ausmaße des Laboratoriumsversuches hinaus begann. Eine nennenswerte Entwicklung der Zinkweißindustrie setzte sodann Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Niederlanden, Belgien und Deutschland sowie den Vereinigten Staaten von Nordamerika ein (*Chemische Ind.* **50**, 2 [1927]).

Da das Zink in der Natur ausschließlich in Gestalt seiner Erze vorkommt, ergeben sich 3 Wege für die Zinkweiß- (Zinkoxyd-) Darstellung: Bei dem einen

gewinnt man aus dem Erz zunächst Metall und oxydiert dieses dann zu Metallzinkweiß. Man erreicht auf diese indirekte Weise ein besonders reines Produkt von mindestens 99% *ZnO*-Gehalt. Nach einer zweiten Fabrikationsmethode verarbeitet man die Zinkerze direkt auf Zinkoxyd. Sie gelangt in erster Linie in Amerika in Anwendung, wo man zuerst aus den Zinkerzen vorwiegend oxydischen Typus der FRANKLIN-Grube in der Nähe von Newark in New Jersey, die ein Gemisch von Franklinit, Willemit und Zinkit mit etwa 20% Zinkgehalt sind, durch das Verfahren von WETHERILL (s. Zink, Bd. X, 675) unmittelbar ein Erzzinkweiß erzeugte, das durch einen gewissen Gehalt an fremden Bestandteilen charakterisiert ist. Dieses Vorhandensein von Fremdbestandteilen bedingt einen gegenüber dem Metallzinkweiß abfallenden Farbton.

Andere auf direktem Wege, z. B. durch Verblasen von Erzen, Hüttenprodukten u. dgl. in Mischung mit Reduktionskohle, hergestellte Zinkoxyde weisen noch erheblich größere Mengen von Verunreinigungen (*Pb*, *Fe*, *S* u. s. w.) auf und sind von auffallender Gelb- oder Graustichigkeit, was seinen Ausdruck im Preise für das Produkt findet, der für Erzzinkweiß entsprechend niedriger ist als für Metallzinkweiß.

An dritter Stelle ist das naßchemische Herstellungsverfahren zu nennen. Bei diesem Verfahren wird das Zink aus Erzen, zinkischen Hütten- und Abfallprodukten mit Säuren ausgelaugt, die zinkhaltige Lauge nach Bedarf gereinigt und das Zink beispielsweise als Carbonat, Hydroxyd oder Oxyd ausgefällt. Das Fällungsprodukt wird gewaschen, getrocknet, erforderlichenfalls geglüht und ergibt je nach Art der Ausgangsprodukte und des Arbeitsverfahrens Zinkoxyde verschiedenster physikalischer und chemischer Beschaffenheit, unter Umständen auch nahezu chemisch reine, weiße, unter anderm für pharmazeutische und analytische Zwecke brauchbare Produkte. Als Ersatz für Metallzinkweiß für Farbzwecke kommt gefälltes Zinkoxyd schon der entsprechend höheren Herstellungskosten wegen kaum in Betracht.

In Europa verwendet man im allgemeinen metallisches Zink zur Erzeugung des reinen Zinkweiß, da es trotz durchgeführter Versuche bis heute noch nicht gelungen ist, aus Erzen (auf direktem Wege) ein Zinkoxyd zu erzeugen, welches dem Metallzinkweiß ebenbürtig ist. In Amerika wurde bis zum Jahre 1892 Zinkweiß aus Metall nicht hergestellt. Man begnügte sich mit der Herstellung von Zinkweiß auf direktem Wege, das aber wegen mangelhaften Farbtons den gesteigerten Anforderungen für rein weiße Farbe, welche in größeren Mengen importiert wurde, nicht genügte. Seit dieser Zeit hat sich neben der Fabrikation von direktem *ZnO* eine bedeutende Industrie für Metallzinkweiß entwickelt.

In Europa findet das direkte Verfahren hauptsächlich Anwendung auf die Herstellung sog. bleihaltiger Zinkoxyde, welche das Blei in Form von basischem Bleisulfat enthalten.

Bei der Erzeugung von Zinkweiß aus metallischem Zink geht man entweder von Hüttenrohzink, Feinzink (Elektrolytzink) oder von Hartzink aus. Letzteres ist ein Rückstand aus Verzinkereibetrieben. Die Verwendung von Feinzink ergibt ohne weiteres ein Zinkweiß erster Qualität. Es ist aber auch durch Ausbildung neuerer Verfahren gelungen, aus gewöhnlichem (unreinem) Rohzink und aus Hartzink ein fast gleichwertiges Erzeugnis von rein weißer Farbe herzustellen.

Hocherhitzter Zinkdampf verbrennt im Luftstrom mit blendender, bläulicher oder grünlicher Flamme zu Zinkoxyd. Dementsprechend besteht das Gewinnungsverfahren des Zinkweißes auf diesem Wege in einer Erhitzung des Ausgangsmaterials über den Siedepunkt des Zinks, auf etwa 1200—1300°, dem Überführen der entstehenden Zinkdämpfe in eine Verbrennungskammer, in der die Zinkdämpfe durch zugeführte Luft zu Zinkoxyd verbrannt werden, und schließlich dem Auffangen des gebildeten Zinkoxyds in einer entsprechenden Anlage.

Die Erhitzung des Zinks erfolgt in tönernen Retorten, ähnlich den rheinischen Zinkmuffeln (s. Zink, Bd. X, 649), die durch Gas beheizt werden. Die Retorten, die am besten aus einem Gemisch von Graphit und Ton hergestellt werden, liegen

meist in einer Reihe zu 20—40 Stück in dem Ofen. Auf der Rückseite der Retorte befindet sich in ihr eine Öffnung, durch die die entstehenden Zinkdämpfe in einen rechtwinklig zu der Retorte liegenden gemauerten Kanal gelangen, der sie der Niederschlagsvorrichtung zuführt. Die Vorderseite der Retorte ist verschließbar. Durch die Verschlußplatte mündet ein Rohr in die Retorte, das nach dem Beschicken derselben mit dem Ausgangsmaterial in die Verschlußplatte eingesetzt wird und zur Zuführung eines reduzierenden (z. B. Generator-) Gases dient, das die Verdampfung des Zinks und die Abführung der Dämpfe beschleunigen soll, ohne daß eine Verbrennung des Zinkdampfes bereits in der Retorte eintritt. Die Abmessungen der Retorte sind etwa folgende: 1,5—1,8 *m* lang, 0,30 *m* i. l. hoch, Wandstärke 3—4 *cm*, Fassungsvermögen etwa 250 *kg*. Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes 6^h, Durchsatz in 24^h 1 *t*. Beim Austritte der Gase und Dämpfe aus den Retorten treffen die Zinkdämpfe mit einem etwa 300° heißen Luftstrom in dem Kanale zusammen, in dem nunmehr die Verbrennung der Zinkdämpfe zu Zinkoxyd erfolgt. Zur Erzeugung des Heißluftstromes dient dieselbe Feuerung, die die Retorten beheizt. Aus dem Heißluftkanal werden die Zinkoxydflocken durch den raschen Zug in ein System gemauerter Kammern geführt, wo sie sich in eisernen, nach unten konisch zulaufenden Kästen ablagern und schließlich durch deren Bodenöffnung in angehängte Säcke fallen, denen das erzeugte Zinkoxyd von Zeit zu Zeit entnommen wird. Unmittelbar hinter den Retorten fällt graues, durch metallisches Zink, Bleicarbonat, Kohle u. s. w. verunreinigtes Zinkoxyd nieder. Das leichteste, sich am spätesten absetzende Produkt ist am wertvollsten. Das in dieser Weise aus Metall erzeugte Zinkweiß ist sehr rein und besitzt einen Gehalt von etwa 99,5% *ZnO*. Bei der angegebenen Darstellung von Zinkweiß spielen für die Erzielung eines hochdispersen amorphen Oxydes die Temperatur der die Retorten verlassenden Dämpfe sowie deren Abkühlungsverhältnisse zweifellos eine sehr wichtige Rolle.

Das Verfahren der SMELTING CORPORATION (*F. P.* 675 861) benutzt einen Drehofen, der in Schaukel- oder Drehbewegung gehalten wird und bei welchem ein oxydierender Gasstrom (oxydierende Flamme) über das Zinkbad geleitet wird.

Das Verfahren von WETHERILL, nach dem in New Jersey ein ähnliches bleifreies Zinkweiß aus bleifreien Zinkerzen, Frankliniterzen, erzeugt wird, ist unter Zink, Bd. X, 675, ausführlicher beschrieben.

Das als Ersatz für dieses fast reine bleifreie Zinkweiß sowohl auf amerikanischen als auch auf deutschen Werken erzeugte bleihaltige Zinkoxyd wird aus komplexen Erzen, Abfallmaterialien, zinkarmen Erzen oder solchen, deren Aufbereitung sich nicht lohnt oder nicht möglich ist, Schlacken u. s. w. nach verschiedenen Verfahren gewonnen. Über die Entwicklung der sog. Verblaseverfahren s. Zink, Bd. X, 674. Die Verfahren von BARTLETT (s. S. 675), PAPE (s. S. 683), das Verblasen in Sinterschachtöfen, Verfahren von PAPE und Verfahren von GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT (s. S. 683), das Verblasen in Schmelzschachtöfen (s. S. 684) liefern das Zinkoxyd bei entsprechender Führung des Prozesses in einer Form, daß es als Farbe Absatz und weitgehende Verwendung findet. Auch beim Wälzverfahren von JOHANNSEN (s. S. 677) kann der Betrieb so eingestellt werden, daß ein als Farbe verwendbares Zinkoxyd gewonnen wird, wenn auch das Verfahren bis jetzt im wesentlichen als Verfahren für die Gewinnung von Zinkoxyd aus Mischerzen u. s. w. für die Zinkdestillation und Zinkelektrolyse praktisch verwendet wird.

Eine auffällige Erscheinung wird bei der Erzeugung dieses Zinkoxydes oft beobachtet. Das Produkt, das schön weiß aussieht, liefert beim Ausstreichen als Farbe ein Weiß, daß einen schwach roten, blauen oder grünen Schein zeigt, dessen Entstehen noch nicht geklärt ist. Von verschiedenen Seiten wird diese plötzlich, scheinbar ohne irgend welche äußerliche Veranlassung im Betriebe eintretende Abänderung des Tones der weißen Farbe der Bildung von basischen Salzen, für deren verändertes Entstehen keine Erklärung gegeben werden kann, zugeschoben. Es ist

wohl aber sehr wahrscheinlich, daß die Abänderung in der Tönung der weißen Farbe durch die Abänderung der Temperatur in dem Ofen und die Abänderung in der Abkühlung der Gase bzw. Dämpfe veranlaßt wird, die auf die Art der Feinverteilung der Oxydteilchen sicher von Einfluß sind.

Die Art der bei den Zinkoxydgewinnungsverfahren verwendeten Niederschlagseinrichtungen spielt bei dem Entfall des Zinkoxydes eine große Rolle. Denn von ihr hängt der Verteilungsgrad des erzeugten Zinkoxydes, seine Korngröße ab. Für zu verkaufendes Farboxyd gilt, daß das Material umso wertvoller ist, je feiner sein Korn ist. Der Verteilungsgrad des Zinkoxydes hängt sehr wahrscheinlich von der Höhe der zur Verflüchtigung des Zinkdampfes verwendeten Temperatur ab bzw. der Temperatur, bei welcher die Oxydation des Zinks zu Zinkoxyd erfolgt, und der Geschwindigkeit, mit welcher die Abkühlung der mit Zinkoxyd beladenen Gase stattfindet. Da das bei der Verbrennung des Zinkdampfes gebildete Zinkoxyd aus einem Gemisch verschiedener Korngrößen besteht, so sondert man die gröberen Bestandteile in besonderen Vorkammern aus, während man die leichtesten Anteile in einer Feinreinigung, die entweder aus einer elektrischen Gasreinigung oder aus einer Sackfilteranlage besteht, abscheidet. Die Verwendung von naßmechanischer Niederschlagung kommt für die Gewinnung von Zinkoxyd für Farbzwecke nicht in Frage, da das erhaltene Produkt nicht die genügende feine Verteilung besitzt.

Das erhaltene bleihaltige Zinkoxyd sucht man heute vielfach von seinem Bleigehalte zu befreien, um ein bleifreies, reines Zinkweiß zu erzeugen, das natürlich einen höheren Wert als das bleihaltige Zinkoxyd besitzt.

Der trockene Weg der Entbleiung des Zinkoxydes, wie er im Anschluß an das Wälzverfahren in der Praxis mit Erfolg betrieben wird (s. *Zn*, S. 681), führt zwar zu einem bleiarmen Zinkoxyd, aber nicht zu einem bleifreien Oxyd. Es ist für die Erzeugung von *ZnO* als Farbe bis jetzt, soviel bekannt ist, noch nicht in Anwendung gebracht worden, aber es wäre natürlich möglich, dieses Verfahren zur Erzeugung eines bleiarmen Zinkoxydes für Farbzwecke zu verwenden, wenn man die bleiarmen Zinkoxydklinker des Prozesses einem erneuten reduzierenden Wälzen unterwerfen würde.

Die Zahl der Verfahren, die für die Entbleiung des Zinkoxydes auf nassem Wege in Vorschlag gebracht und meist auch in Patenten festgelegt worden sind, ist sehr groß, aber es ist noch kein Verfahren bekanntgeworden, das im großen Maßstabe zur Durchführung gelangt ist. Die tatsächlich zur Anwendung gelangten Verfahren haben höchstens lokale Bedeutung gewonnen. Außer mit Schwefelsäure kann man mit Hilfe neutraler oder alkalischer Mittel, insonderheit Ammonsalze, Natriumhydroxyd, Alkalizinkatlösungen, das Blei vom Zink trennen. Die Trennung mit Schwefelsäure findet für die Vorbereitung der Laugen für die Zinkelektrolyse (s. *Zn*, S. 688) statt, kann aber auch für die Herstellung von reinen Zinkvitriollösungen verwendet werden, aus denen man Zinkoxyd (s. S. 718) gewinnen könnte. Bei dem Verfahren von S. E. GOLDSCHMIDT und SOHN (*D. R. P.* 253 959) löst man Bleioxyd zu Alkaliplumbit, wobei eine äquivalente Menge *ZnO* ausfällt. $Zn(ONa)_2 + PbO = Pb(ONa)_2 + ZnO$. Aus der Lauge fällt man mit Zink das Blei aus und regeneriert dadurch Alkalizinkat $Pb(ONa)_2 + Zn = Zn(ONa)_2 + Pb$. Im *D. R. P.* 251 846 der gleichen Firma wird Calciumthiosulfatlösung zum Auslaugen des Oxydgemisches vorgeschlagen. Eine Ammoniumbicarbonatlösung zur Trennung des silberhaltigen Gemisches von Bleioxyd und Zinkoxyd, Zinkschaum der Zinkentsilberung (s. Silber, Bd. **IX**, 449) ist schon von SCHNABEL verwendet worden und wird in neuerer Zeit wieder in Vorschlag gebracht.

Der nasse Weg der Zinkgewinnung aus Erzen u. s. w. führt zu Lösungen der verschiedenen Zinksalze, die man ihrerseits wieder als Ausgangsmaterial für die Zinkoxyd- bzw. Zinkweißdarstellung verwendet bzw. verwenden kann. Diese Verfahren spielen für die Zinkweißfabrikation praktisch keine große Rolle, da die trockenen Verfahren leicht zu einem geeigneten Zinkoxyd führen, während das auf nassem Wege gewonnene Zinkoxyd in den meisten Fällen nicht die für die Verwendung zu Farbzwecken erforderlichen Eigenschaften besitzt. Man geht bei diesen Vorschlägen im wesentlichen von Sulfat-, von Chlorid-Laugen und von ammoniakalischen Laugen aus. Man reinigt die Laugen aus der Laugerei der Erze von den verschiedenen mit in Lösung gegangenen Metallen in der Weise, wie sie z. B. bei der Vorbereitung der Lösungen für die Elektrolyse angewendet wird. Hierbei legt man auch Wert darauf, das Blei, sofern es bei der Laugerei mit in Lösung gegangen ist, möglichst vollständig zu entfernen, um ein bleifreies Zinkoxyd zu erhalten. Das durch Fällung oder Auskrystallisieren erhaltene Salz wird durch ein entsprechendes Verfahren in Zinkoxyd übergeführt. So wird Zinksulfat durch Glühen mit Kohle

in Zinkoxyd übergeführt. Das durch Glühen von Zinkcarbonat gewonnene Zinkweiß ist gelbstichig und daher für Farbzwecke weniger geeignet. Das Zink kann aus Zinksalzlösungen durch Kalkwasser als Zinkhydroxyd gefällt werden, das durch Glühen in ZnO übergeführt wird. Aus Zinkbisulfitlaugen kann man durch Erhitzen derselben das Zink als Sulfit ausfällen (s. Bd. X, 685), aus dem man durch Erhitzen Zinkoxyd erhält, während die schweflige Säure auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann oder von neuem dem Laugereiprozeß der Erze zugeführt wird (s. *Zn*, S. 685).

Versuche, Zinkweiß elektrolytisch darzustellen, haben ein ziemlich reines Produkt ergeben, das sich aber für Farbzwecke wenig geeignet erwies.

Handelsbezeichnungen. Der Reichsausschusz für Lieferbedingungen (RAL) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit gibt in den „Lieferbedingungen und Prüfverfahren für Zinkweiß und Zinkoxyd" (zu Anstrichzwecken) – RAL 844 C – die folgenden Begriffsbestimmungen:

a) Metallzinkweiß (Zinkoxyd rein). Hierunter versteht man ein nahezu reines, schön weißes oder nur ganz schwach gelb- oder blaustichiges Zinkoxyd metallischer Herkunft. Mit absteigendem Feinheitsgrad unterscheidet man: Zinkweiß Weißsiegel, Zinkweiß Grünsiegel, Zinkweiß Rotsiegel. (Die Ausarbeitung bestimmter Methoden zur Kennzeichnung der Qualitäten wird angestrebt.)

	Mindestens	Höchstens
Gehalt an ZnO (Zinkoxyd)	99,0%	–
Gehalt an Bleioxyd	–	0,4%
Gehalt an Gesamtverunreinigungen einschließlich Feuchtigkeit	–	1,0%

b) Zinkoxyd ist ein unverschnittenes technisches, verschiedene Beistoffe enthaltendes Zinkoxyd von schwacher oder stärkerer Gelb- oder Graustichigkeit.

	Mindestens	Höchstens
Gehalt an ZnO (Zinkoxyd)	90%	–
Gehalt an Bleioxyd	–	10%
Gehalt an Gesamtverunreinigungen einschließlich Feuchtigkeit	–	10%

Unter bleihaltigem Zinkoxyd ist unverschnittenes Zinkoxyd zu verstehen, das eine größere Menge Bleiverbindungen enthält.

Nach einem Neuentwurf zu den „Lieferbedingungen" wird an Stelle der Begriffsbestimmung „bleihaltiges Zinkoxyd" neben Metallzinkweiß und Zinkoxyd „bleireiches Zinkoxyd" aufgeführt, mit folgender Begriffsbestimmung:

c) „Bleireiches Zinkoxyd" muß mindestens 75% ZnO enthalten. Der Gehalt an $ZnO+PbO$ darf nicht unter 90% liegen.

Analytisches (Vorschlag V. D. Z.): Die Untersuchungen beschränken sich meist auf qualitative Prüfungen, da der Zinkoxydgehalt, wie erwähnt, 99,0% fast stets überschreitet. Die Verunreinigungen einschließlich Wassergehalt sollen nach den RAL-Bestimmungen 1% nicht übersteigen. Zinkweiß soll sich in Essigsäure vollständig und ohne Brausen auflösen. Die Lösung soll mit Schwefelammonium einen rein weißen Niederschlag geben. Ist der Schwefelammoniumniederschlag grau, so ist Eisen oder Blei vorhanden, während sich Cadmium durch eine gelbliche Farbe verrät. Ein mit Alkali hervorgerufener Niederschlag soll sich in überschüssiger Lauge völlig lösen. Für die quantitative analytische Untersuchung wird hingewiesen auf „Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorische Arbeiten" (Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, 2. Auflage, im Selbstverlag der Gesellschaft).

Verwendung. Hauptverwendungszweck des Zinkweißes ist der Gebrauch als Anstrichfarbe unter Zusatz von Bindemitteln — Öl, Lack u. s. w. — entweder als solches allein oder in Mischung mit Farben. Zinkweiß ist mit Buntfarben gut mischbar und ergibt besonders lichtechte Abtönungen. Die früher vielfach behauptete Unverträglichkeit von Zinkweiß mit Buntfarben (Bd. VII, 445) tritt nur unter aufliegendem Glas auf (*Farben Ztg.* **32**, 2188; **34**, 1242), also ein praktisch wenig bedeutungsvoller Spezialfall. Zinkweiß hat sich im Vergleich zu anderen Weißfarben als besonders lichtecht erwiesen und wird deshalb für bunte Emaillen u. s. w. verwendet. Infolge der Eigenschaften des Zinkweiß, kurzwellige Strahlen zu absorbieren, wird es in der Celluloidindustrie zum Aufhellen und Weißfärben benutzt, wodurch gleichzeitig das Vergilben verzögert wird. Aus dem gleichen Grunde wird es zu Nitrolacken zugesetzt, um eine größere Lichtbeständigkeit zu erzielen. Die Wetterbeständigkeit von Lithopone und Titanweiß wird durch einen Zusatz von Zinkweiß erhöht. Erwähnung verdient endlich die Verarbeitung zu Zinkpflastern, Zinkseifen, Pudern und Schminken, als Füllmasse in der Papierindustrie (Glacé-Leder-Pappe, Chromopapier) und in der Dentalindustrie (Bd. X, 568), für Schmiermittel, Fette und Stearinkerzen zum Aufhellen und Steigerung der Konsistenz. Über weitere Verwendung s. Zinkverbindungen, Bd. X, 718.

Wolframweiß ist Zinkwolframat, Bd. VII, 597, Blaue Zinkfarbe, Zinkblau, Wunderblau, Bd. VII, 600.

Gelbe Zinkfarben. Zinkgelb, Citronengelb, Samtgelb, ist Zinkchromat-Kaliumchromat $3(ZnCrO_4)\cdot K_2Cr_2O_7$. Diese Farbe wird erzeugt, indem man in Wasser feinverteiltes Zinkweiß durch Zusatz einer ganz bestimmten Menge konzentrierter Schwefelsäure teilweise in Zinksulfat überführt und dieses dann mittels einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat fällt (Bd. III, 391, Bd. VII, 597). S. auch VANINO und ZIEGLER, *Chem.-Ztg.* **1925**, 266; BOCK, ebenda **1925**, 533.

Ultramarin, gelbes, ist Zinkchromat-Kaliumchromat, Bd. III, 391.

Neapelgelb, Bd. VII, 598. Bleigelb ist Gemisch von Zinkoxyd und Bleioxyd, Bd. IX, 449.

Graue Zinkfarben. Zinkgrau ist Zinkstaub — s. Zink, S. 670, —, ein bläulichgraues, sehr feines Pulver, trotz hohen *spez. Gew.* im Firnisanstrich sehr ausgiebig. Die Anstriche trocknen ziemlich rasch und sehr hart, besonders auf Metallflächen. Deshalb wird die Farbe fast ausschließlich zum Anstreichen von Maschinenteilen, Schwarzblechdächern u. s. w. verwendet. Der Anstrich ist sehr dauerhaft und schützt gut gegen Rostbildung, dunkelt aber oft erheblich nach. Zinkgrau läßt sich mit Zinkweiß, Schwerspat, Lithopone u. s. w. in jedem Verhältnis mischen und abtönen.

Diese grauen Farben werden oft durch Kunstgemische, so durch unreines Zinkoxyd (s. Zink, S. 605), oder durch Gemische von weißem Ton und Mineralschwarz oder durch Lithopone, die man mit Ultramarin, Kohle und Ocker vermischt hat, ersetzt (Diamantgrau, Silbergrau, Platingrau u. s. w.).

Grüne Zinkfarben. Victoriagrün, Permanentgrün, Nürnbergergrün, Mittlersgrün sind Mischfarben, die Zinkgelb enthalten, zusammen mit Guignetsgrün, Schwerspat u. s. w. (Bd. III, 395; VII 601).

Zinkgrün, Papageiengrün sind Mischungen von Zinkgelb und Pariserblau, auch als Kalkgrün im Handel (Bd. III, 397, VII, 601). Rinmanns Grün, grüner Zinnober, Kobaltgrün, Sächsischgrün, auch Zinkgrün genannt, ist ein Gemisch von Zinkoxyd und Kobaltoxydul inkonstanter Zusammensetzung (Bd. VI, 582).

Gellertgrün ist ein ähnliches Produkt, Bd. VI, 582.

Violette Zinkfarbe, Kobaltviolett, ist $CoO\cdot ZnS\cdot P_2O_5$, Bd. VI, 582.

Wirtschaftliches[1]. Die Weltproduktion der beiden wirtschaftlich bedeutendsten Zinkfarben wird für das Jahr 1929 auf über 300 000 *t* Zinkoxyde und etwa 350 000 *t* Lithopone (gegen etwa 100 000 *t* vor dem Kriege) geschätzt. Sie verteilte sich hauptsächlich auf folgende Erzeugerländer:

	t Zinkoxyde	*t* Lithopone		*t* Zinkoxyde	*t* Lithopone
Ver. Staaten von Amerika	170 000	185 000	Polen	9 000	3 000
Deutschland etwa	40 000	70 000	Rußland	7 500	etwa 5 000
Belgien	28 000	10 000	Italien	6 000	2 500
Frankreich	25 000	18 000	Niederlande	4 000	35 000
Großbritannien	23 000	12 000	Schweden	3 600	.

Der Außenhandel der wichtigsten Erzeugerländer gestaltete sich in den letzten Jahren folgendermaßen:

Deutschland.

	Zinkweiß				Zinkoxyd, graues				Lithopone			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 RM.	*dz*	1000 RM.	*dz*	1000 RM.	*dz*	1000 RM.	*dz*	1000 RM.	*dz*	1000 RM.
1925	1 661	121	97 338	7 221	10 904	709	174 214	5 368	1 203	45	127 344	4 481
1926	10 908	811	107 430	8 108	564	36	126 987	4 144	23 487	828	159 693	5 860
1927	16 867	1 248	108 200	7 917	457	30	29 012	1 215	41 794	1 471	201 321	7 823
1928	12 041	826	123 484	8 155	1 285	51	67 329	2 031	35 780	1 292	191 023	7 489
1929	25 477	1 593	119 352	7 994	3 151	120	73 298	2 226	26 092	1 067	204 826	8 216
1930	16 735	955	126 847	8 185	1 288	58	124 067	2 984	34 704	1 360	188 652	7 737
1931	6 541	300	133 880	6 826	100	10	163 798	2 928	36 269	1 160	181 021	6 784

[1] Bearbeitet von Dr. SCHAUB.

Belgien.

	Zinkweiß, Zinkgrau				Lithopone			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.
1925	14 927	4 801	113 353	44 340	20 455	3 583	48 618	7 288
1926	17 264	6 955	110 891	54 938	20 429	4 506	47 943	8 851
1927	21 205	8 742	139 502	84 222	25 039	6 295	71 034	17 302
1928	23 243	9 562	142 815	83 286	17 671	5 238	78 492	20 822
1929	21 437	9 047	135 746	76 730	15 350	4 293	94 308	25 892
1930	23 869	9 181	113 378	54 601	14 695	3 848	101 669	29 487
1931	20 273	5 911	105 000	42 691	14 619	3 376	134 344	39 933

Frankreich.

	Zinkoxyd				Lithopone			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	dz	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.	*dz*	1000 Fr.
1925	58 776	18 738	28 808	12 509	104 894	17 227	5 271	816
1926	38 844	16 569	37 164	17 352	76 257	16 251	4 682	928
1927	61 211	22 698	27 492	11 513	26 626	5 986	3 250	710
1928	12 002	4 577	23 217	8 885	3 512	720	5 089	1 080
1929	21 115	7 354	25 050	9 361	1 921	455	14 342	2 939
1930	15 632	5 530	32 390	11 222	1 797	415	17 775	3 366
1931	9 244	2 686	34 442	8 951	1 466	314	4 440	796

Die Niederlande geben seit Jahren in ihrer Außenhandelsstatistik die Ausfuhrzahlen für Lithopone und Zinkweiß nicht mehr bekannt.

Großbritannien.

	Zinkoxyd				Lithopone			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 £	*t*	1000	cwts.	1000 £	cwts.	1000 £
1925	11 100	380	2 062	82	315 235	306	11 899	14
1926	11 534	402	1 396	57	340 858	332	18 883	22
1927	11 933	393	982	42	402 125	384	21 043	23
1928	11 411	352	1 243	49	417 896	404	24 922	27
1929	12 171	358	1 892	69	436 712	424	35 243	38
1930	10 518	291	2 797	81	412 607	401	24 444	26
1931	7 896	177	4 419	96	.	.	.	.

Vereinigte Staaten von Amerika.

	Zinkoxyd				Lithopone			
	Einfuhr		Ausfuhr		Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 lbs.	1000	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $	1000 lbs.	1000 $
1925	Bis zum 17. Juni 1930 ist die Zinkoxydeinfuhr in den Einfuhrzahlen für Lithopone enthalten.		21 710	1 504	15 539	720	2 573	133
1926			29 323	1 917	18 796	916	3 881	200
1927			28 989	1 822	18 787	886	4 220	223
1928			29 598	1 850	22 681	1 041	6 652	338
1929			35 275	2 302	19 578	957	9 112	463
1930	1 246[1]	90[1]	21 507	1 447	15 042	670	7 331	380
1931	2 914	189	10 262	717	11 354	429	7 642	341

[1] Ab 18. Juni 1930.

Amerikanischer Produktionsabsatz.

	Lithopone			Zinkoxyd		Bleihaltiges Zinkoxyd	
	Zahl der Anlagen	Menge in short *t*	Wert in 1000 $	Menge in short *t*	Wert in 1000 $	Menge in short *t*	Wert in 1000 $
1924	11	109 469	12 531	131 470	19 780	26 729	3 360
1925	11	145 019	15 186	151 354	21 441	31 750	3 966
1926	13	159 931	16 062	146 923	20 340	23 859	3 111
1927	13	176 994	17 164	151 246	19 887	26 064	3 193
1928	12	200 468	19 074	160 904	20 685	24 223	2 945
1929	12	206 315	19 774	160 611	20 516	27 149	3 225
1930	12	164 065	15 898	119 142	14 897	17 279	2 072
1931	12	151 850	13 000	95 700	11 998	18 577	2 141

Amerikanischer Lithoponeverbrauch.

	1928		1929		1930		1931	
	short *t*	%	short *t*	%	short *t*	%	short *t*	%
Naßfarben-, Harz- und Cellulose-Lack-Industrie	149 122	74,4	150 804	73,1	126 076	76,8	119 446	78,7
Linoleum- und Wachstuch-Industrie	35 416	17,7	37 506	18,2	23 656	14,4	20 780	13,7
Kautschuk-Industrie	6 898	3,4	7 176	3,5	5 997	3,7	5 833	3,8
Andere Industrien	9 032	4,5	10 829	5,2	8 336	5,1	5 791	3,8
	200 468	100,0	206 315	100,0	164 065	100,0	151 850	100,0

Literatur: G. ZERR und R. RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 4. Aufl., Berlin 1930. — F. ROSE, Die Mineralfarben. Leipzig 1916. — A. D. HOLLEY, The lead and zinc pigments. New York 1909, sowie die unter Zink angegebenen Werke über Zink. *R. Hoffmann*†.

Zinklegierungen erlangten vorübergehend während des Weltkrieges eine größere Bedeutung in Deutschland als Ersatzmetall, insbesondere für Kupfer und seine Legierungen. Die Anwendung der Zinklegierungen ging dann wieder zurück. Als Zusatzmetalle kommen im wesentlichen Kupfer, Aluminium und Zinn in Betracht; von geringerer Bedeutung sind Antimon, Cadmium, Eisen und Blei, von denen die beiden letzteren wegen ihrer Neigung zum Ausseigern besser ganz vermieden werden. Durch Kupfer und Aluminium, jedes für sich einzeln oder beide zusammen zugesetzt, läßt sich die Festigkeit auf 20 kg/mm^2 und mehr steigern; genaue Angaben machen E. H. SCHULZ und M. WAEHLERT (*Metall u. Erz* **1919**, 170). Alle Zinklegierungen zeigen aber ebensowenig wie das reine Zink im gegossenen Zustande Dehnbarkeit. Ein Zinnzusatz soll besonders günstig wirken bei der Verwertung des Zinks als Grundmetall für Lagermetalle; er soll der sonst starken Schwindung und Lunkerung entgegenwirken. Ebenso wie das reine Zink lassen sich Legierungen des Zinks, sofern der Zusatz an Kupfer und Aluminium nicht zu hoch steigt, pressen und walzen; das legierte Preß- oder Walzzink weist dann außer guter Bruchfestigkeit auch eine verhältnismäßig hohe Dehnung auf; jedoch sind die Eigenschaften außer von der Art der Legierung abhängig von der Verarbeitung. Nach E. H. SCHULZ und MELAUN (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Sonderreihe M, Heft 1, S. 38) läßt sich in legiertem Preßzink mit 1,3% *Cu* eine Zugfestigkeit von 32,9 kg/mm^2 und eine Dehnung von 22% erreichen.

Gegen chemische Einflüsse sind die Legierungen des Zinks nicht viel widerstandsfähiger als das reine Zink.

Zur Verwendung kommen Zinklegierungen:

1. Als Lagermetalle für Lager mit nicht sehr hohen und mit gleichmäßigen Drucken sowie geringeren Umlaufzahlen. Beispiele für derartige Legierungen sind:

Zn	*Cu*	*Al*	*Sn*	*Zn*	*Cu*	*Al*	*Sn*	
93	4	—	3	80	5,5	—	—	14,5 *Sb* (FENTONS Lagermetall)
91	5	4	—	63	3	—	22 + 12 *Pb*	
88	4	—	8	55	4	—	20 + 22 *Pb*	

2. Für Armaturen u. s. w. im Maschinen- und Apparatebau. Meist werden Legierungen mit Kupfer und Aluminium verwendet. Besonders bekannt wurde die im Kriege für Zünder gebrauchte österreichische oder Spandauer Legierung, die 5—7% *Cu* und 2—3,5% *Al* enthält. Ähnlich zusammengesetzt ist auch das Tenaxmetall (2,6% *Cu*, 4,42% *Al*, bis 1,2% *Pb*, bis 0,35% *Fe*, Rest *Zn*) und die SOREL-Legierung. Vielfach werden auch die gleichen oder ähnliche Legierungen benutzt, wie sie für Lager gebraucht werden.

3. Für billigen kunstgewerblichen Guß. Wegen ihres immerhin noch niedrigen *Schmelzp.* kommen Zinklegierungen auch als Material für Spritzguß (Bd. **IX**, 572) in Betracht.

Gewisse als Knopfmetalle bezeichnete Legierungen des Zinks mit verhältnismäßig viel Kupfer (bis zu annähernd 50%) bilden einen Übergang zu Messing. *E. H. Schulz.*

Zinkverbindungen sollen, soweit nicht unter Zinkfarben und in früheren Bänden dieses Werkes beschrieben, im folgenden abgehandelt werden.

Über die Verwendung von Zinkverbindungen als Antiseptica s. Bd. III, 576.

Zinkacetat s. Bd. IV, 680. Verwendung in der Druckerei zum Fixieren basischer Farbstoffe s. Bd. III, 781; Verwendung als Flammenschutzmittel s. Bd. V, 390.

Zinkborate vgl. Bd. II, 559. *a)* Zinkoxyborat, $Zn_3(OH)_2(B_4O_7)_2$. Die Verbindung, ein weißes Pulver, erhält man z. B. durch Zusatz einer Lösung von 444 *g* Borax und von 309 *g* 15%iger Natronlauge zu einer Lösung von 500 *g* Zinkvitriol in 5–10 *l* Wasser (E. HOLDERMANN, *Arch. Pharmaz.* 242, 568 [1904]). Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man die Zinksalzlösung in möglichst konzentrierter Form zur Boraxlösung fließen läßt. Ein Überschuß von Zinksulfat löst unter Bildung von Komplexverbindungen (BORCHERS, *Ztschr. anorgan. Chem.* 68, 269 [1910]). Die Verbindung dient in der Therapie als Streupulver.

b) Zinkperborat (Bd. II, 568) ist ein weißes, amorphes, lockeres Pulver. Wird durch Wasser zersetzt. Man gewinnt es durch Einwirkung von Natriumperborat oder von Natriumsuperoxyd und Borsäure auf Zinksalze oder aus Zinkperoxydhydrat und Borsäure (*Scheideanstalt, D. R. P.* 165 278).

Aus einer Lösung von Zinkchlorid in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd wird mit Natriummetaborat das Zinkperborat ausgefällt (CHEM. FABRIK GRÜNAU und A. BRÄUER, *D. R. P.* 237 096). Ausfällung mit Perborat und in Gegenwart stärker *konz.* H_2O_2 (CHEM. WERKE VORM. DR. HEINR. BYK, *D. R. P.* 266 517). Zinkvitriol wird mit Natriumperborat im Wasserbade bei 70° zusammengeschmolzen (HENKEL & CIE., *D. R. P.* 282 986).

Zu einer Lösung von 287 Tl. Zinkvitriol in etwa 600 Tl. Wasser gibt man 102 Tl. gepulverte Borsäure und rührt dann 80 Tl. Natriumsuperoxyd ein. Man rührt $^1/_2{}^h$ bei 5–10°, wäscht und trocknet den Niederschlag. Vgl. auch FUHRMANN (*Chem.-Ztg.* 35, 1038 [1911]).

Zinkbromid, $ZnBr_2$, zerfließliche Oktaeder oder weißes, körniges Pulver, sublimiert in glänzenden, farblosen Nadeln, sehr leicht in Wasser unter starker Wärmeentwicklung, auch in Alkohol und Äther löslich. *Schmelzp.* 394°. *Kp* 697°; *D* 3,643. Von Hydraten ist das bei 37° schmelzende $ZnBr_2 \cdot 2\,H_2O$ und das bei −5° schmelzende $ZnBr_2 \cdot 3\,H_2O$ bekannt (R. DIETZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* 20, 248 [1899]). Darstellung durch Überleiten von Bromdampf über glühendes Zink, Auflösen von Zink in Bromwasserstoff und am bequemsten durch Lösen von 36 Tl. Zinkoxyd, suspendiert in 150 Tl. Wasser, in 288 Tl. 25%iger Bromwasserstoffsäure, Eindampfen u. s. w. Man braucht Zinkbromid bei Herstellung der Bromsilberkollodiumemulsion, in der Medizin innerlich gegen Epilepsie, Paralyse, Veitstanz.

Zinkcarbonate. *a)* Normales Carbonat, $ZnCO_3$, natürlich als Zinkspat oder Galmei (*D* 4,42) vorkommend, krystallisiert hexagonal. Künstlich dargestellt ein weißes, amorphes Pulver, das durch Waschen mit kaltem Wasser teilweise, durch Kochen mit Wasser völlig in basisches Carbonat übergeht. Man erhält die Verbindung, wenn man in eine 3–4° kalte Lösung von 100 *g* Zinkvitriol in $3^1/_2$ *l* Wasser eine gleichfalls gekühlte, mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung von 140 *g* Kaliumbicarbonat oder 117 *g* Natriumbicarbonat eingießt (K. KRAUT, *Ztschr. anorgan. Chem.* 13, 10 [1897]), ferner durch Behandlung von frisch gefälltem Zinkhydroxyd, suspendiert in Wasser, mit Kohlendioxyd (P. N. RAIKOW, *Chem.-Ztg.* 31, 56 [1907]).

b) Basische Zinkcarbonate erhält man in wechselnder Zusammensetzung je nach der Art der Konzentration und der relativen Menge der umzusetzenden Lösungen, der Temperatur, der Dauer des Auswaschens u. s. w.; es sind weiße, amorphe Pulver. Darstellung: Man gießt in eine kochende Lösung von 320 Tl. Krystallsoda in 1800 Tl. Wasser eine Lösung von 300 Tl. Zinkvitriol in 1500 Tl. Wasser und kocht noch $^1/_4{}^h$. K. KRAUT (a. a. O.) wendet 9 Tl. Soda und 2 Tl. Vitriol an. K. FEIST (*Arch. Pharmaz.* 247, 439 [1909]) reibt 100 Tl. Vitriol mit 120 Tl. Soda zusammen und verdünnt dann mit Wasser, um ein Produkt der Zusammensetzung $ZnCO_3 + Zn(OH)_2$ zu gewinnen.

Zinkcarbonat dient zur Darstellung von Zinkoxyd (s. S. 718) und Zinksalzen. Man braucht es bei der Milchsäuregärung (Bd. VII, 590), für feuersichere Anstriche (Bd. V, 390).

Zinkchlorat, $Zn(ClO_3)_2 + 6\,H_2O$, s. Bd. III, 299.

Zinkchloride. *a)* Normales Zinkchlorid, Zinkbutter, $ZnCl_2$, ist ein weißes, körniges Pulver oder, durch Erstarren geschmolzenen Produkts erhalten, eine durchscheinende, porzellanartige Masse. Aus einer bei 68° gesättigten, 85,5 % igen Lösung krystallisiert es in Oktaedern oder Prismen aus (F. MYLIUS und R. DIETZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 210 [1905]). Es ist äußerst hygroskopisch und enthält, nach den unten gegebenen Vorschriften hergestellt, immer Wasser. Zur Herstellung von völlig wasserfreiem Salz bedarf es besonderer Maßnahmen, wie Zersetzung des Wassers durch Elektrolyse oder durch Zufügen von Zink, Eindampfen im *HCl*-Strom u. s. w. *Schmelzp.* 290–297°. Die Angaben schwanken in weiten Grenzen, was auf der Schwierigkeit der Darstellung eines ganz neutralen und wasserfreien Salzes beruht. *Kp* etwa 700–730°; D_4^{25} 2,907. Sublimiert bei Glühhitze in weißen Nadeln. Geschmolzen bildet es eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die den elektrischen Strom sehr gut leitet. In etwa $^1/_3$ Tl. Wasser löst sich Zinkchlorid unter Wärmeentwicklung zu einer sauer reagierenden, sirupösen Flüssigkeit.

Eine Lösung von	16,7	38,8	56,3	94,4 *g* $ZnCl_2$	in 100 *g* Wasser hat
bei 19,5°	1,1331	1,2714	1,3677	1,5336 *spez. Gew.*	

Spez. Gew. von Lösungen s. auch *Lunge-Berl*, 8. Aufl. II/$_2$, 1733. Weiter löst sich Zinkchlorid auch in Methylalkohol, absolutem Alkohol, Aceton, Glycerin, in wasserfreiem Äther, Essigester, sehr leicht in Pyridin. Von seinen zahlreichen Hydraten ist das Trihydrat am bekanntesten. Es krystallisiert aus 70,5 % iger Lösung bei 0° aus und schmilzt bei 7°. Über die anderen Hydrate s. R. DIETZ und F. MYLIUS, *B.* **38**, 922 [1905]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 209 [1905]; DIETZ, *B.* **32**, 90 [1899]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 240 [1899].

Wasserfreies Zinkchlorid wirkt energisch wasserentziehend und kondensierend auf organische Verbindungen ein. Mit Salmiak und den Chlorhydraten vieler organischer Basen gibt es gut krystallisierende Doppelsalze; mit Ammoniak, Anilin u. s. w. verbindet es sich auch direkt. Die verdünnte Lösung schmeckt ätzend und ekelhaft metallisch. Sie wirkt antiseptisch und antizymotisch.

Darstellung. Zinkchlorid bildet sich beim Erhitzen von Zink im Chlorstrom. Nach O. W. STOREYS (*A. P.* 1 314 715; *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 865) erfolgt die technische Umsetzung in Türmen, die mit *Zn*-Platten gefüllt sind. Das Chlor tritt unten ein, oben wird Wasser aufgegeben, und es entsteht eine Lösung von 50–60% $ZnCl_2$. Man erhält das Salz ferner durch Auflösen von Zinkabfällen, Zinkblende oder Zinkoxyd (gerösteten Zinkerzen) in Salzsäure oder nach *D. R. P.* 136 521 in technischer Eisenchlorürlösung unter Lufteinblasen. Das zweckmäßigste Ausgangsmaterial dürfte Zink sein.

Nach CHEMNITIUS (*Chem.-Ztg.* 53, 994 [1929]) wird zinnfreies Zink in Tontöpfen von 1 m^3 Inhalt, die in hölzernen, mit H_2O gefüllten und mit direktem Dampf heizbaren Bottichen sich befinden, mit 30% iger *HCl*, die höchstens $^3/_4$% H_2SO_4 enthalten darf, übergossen und schließlich durch Erwärmen fast vollständig gelöst. Ist völlige Neutralität erreicht, so leitet man die Lauge von etwa 35–40° *Bé* in einen größeren Holzbottich, setzt bei etwa 60° zur Ausfällung des Eisens die nötige Menge einer Aufschwemmung von BaO_2 hinzu, filtriert und zersetzt noch etwa vorhandenes Sulfat durch Zugabe von $BaCl_2$-Lösung und filtriert abermals. Die $ZnCl_2$-Lauge wird in Porzellanschalen von etwa 10 *l* auf Sandbädern konzentriert, bis eine Salzhaut entsteht. Hierauf wird die Lauge in 5-*l*-Schalen übergefüllt, je Schale 0,5 *g* $KClO_3$ hinzugefügt und weiter bei etwa 300° eingedampft, wobei die anfangs gelbe Schmelze farblos werden muß. Durch Rühren der etwas abgekühlten Schmelze mit breiten Porzellanspateln erhält man ein grießförmiges trockenes $ZnCl_2$, das sofort in trockene Flaschen abgefüllt werden muß. Im Großbetrieb (*Chem.-Ztg.* **1930**, 79) erfolgte das Eindampfen in gußeisernen emaillierten Schalen von 600 *l* Fassungsraum, die terassenförmig angeordnet und mit Generatorgas geheizt werden. Der Versand erfolgt in verbleiten Eisentrommeln. Zinkchlorid in Stangenform wird durch Umschmelzen der pulverförmigen Ware in Kasserollen auf Gasbrennern und Gießen der Schmelze in Eisenformen, die mit Paraffinöl ausgestrichen sind, erhalten.

Da beim Auflösen stets eine gewisse Menge *Zn* ungelöst bleiben muß, so bleiben dann auch Fremdmetalle, wie *Pb*, *Cu* und *Cd*, als Schlamm zurück, und die Lösung kann ev. nur etwas Eisen als Eisenchlorür enthalten. Man kann dieses auch durch Behandlung der Lösung mit Chlor (Chlorkalk, $NaClO_3$) und nach-

folgendes Erwärmen mit Zinkoxyd als Ferrihydroxyd ausfällen. *Mn* kann ev. mit $KMnO_4$ entfernt werden.

Hierzu sei bemerkt, daß aus einer gesättigten Lösung von Zinksulfat und Kochsalz bei bestimmter Temperatur leicht Glaubersalz zum Auskrystallisieren gebracht werden kann, während in Lösung fast reines Zinkchlorid bleibt (P. B. SADTLER und W. H. WALKER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 1062 [1907]). Über die Gewinnung von $ZnCl_2$ durch chlorierende Röstung von Erzen bzw. Röstrückständen s. Zinkfarben, Bd. **X**, 704. Von weiteren Verfahren, bei denen gelegentlich der Aufarbeitung von Zinkerzen das Chlorid erhalten wird, seien angeführt: *D. R. P.* 124 406, 158 087, 203 311, 212 215, 259 153, 136 521, 275 703; *A. P.* 1 369 729, 1 378 219. Erwähnt sei ferner das K. J. BAYERsche Verfahren zur Darstellung von Alkalichloraten, wobei Zinkchlorid als Nebenprodukt abfällt (*D. R. P.* 81804; *E. P.* 17978 [1894]). Man behandelt Zinkoxyd in wässeriger Suspension mit Chlor und erhitzt die Lösung mit Alkalichloriden, oder man schlämmt das Zinkoxyd direkt in Alkalichloridlösung auf, leitet Chlor ein und erhitzt.

Durch organische Stoffe verunreinigte Zinkchloridlauge kann man reinigen, indem man sie eindampft und den Rückstand auf 300—400° erhitzt, wobei die organischen Verunreinigungen verkohlen (TH. GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 172 460).

Zinkchlorid kommt als Pulver, in Stücken und Stängeln in den Handel, mit einem Mindestgehalt von 98% $ZnCl_2$, ferner als Lösung von 45, 50 und 54° *Bé.*

Prüfung. An Pharmakopöe- und Reagenzienware werden folgende Anforderungen gestellt: Die mit Salzsäure angesäuerte 5%ige Lösung darf mit Schwefelwasserstoff keine Färbung oder Fällung geben (Fremdmetalle, insbesondere Blei!), noch durch Bariumchlorid getrübt werden (Schwefelsäure!). Die Lösung von 1 *g* in 10 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Ammoniak (0,96) soll mit Schwefelwasserstoff einen rein weißen Niederschlag liefern und das Filtrat nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand (Kalk, Magnesia, Alkalien!). Die Lösung von 1 *g* in 1 cm^3 Wasser soll klar oder nur schwach trübe sein; nach Zusatz von 3 cm^3 Alkohol soll der flockige Niederschlag durch einen Tropfen Salzsäure zum Verschwinden gebracht werden (Zinkoxychlorid!). Die 5%ige Lösung gebe mit Kaliumferrocyanid rein weiße Fällung (Blaufärbung: Eisen, Braunfärbung: Kupfer!).

Verwendung. Man braucht Zinkchlorid in der Druckerei beim Reservieren von Schwefelfarben (Bd. **III**, 791), Albuminfarben (Bd. **III**, 799). Durch Behandlung von Gespinstfasern (Wolle, Seide, Baumwolle) mit Zinkchloridlösung erzielt man Kreppeffekte (Bd. **III**, 824). Die Fähigkeit der Zinkchloridlösung, Cellulose aufzunehmen, wurde zur Fabrikation von Kunstseide vorgeschlagen (Bd. **III**, 152; **VII**, 64; F. TODTENHAUPT, *D. R. P.* 183 317). Eine mit überschüssigem Zinkoxyd gekochte Zinkchloridlösung, die also Zinkoxychlorid enthält, löst Seide und kann zu deren Trennung von Wolle dienen. Verwendung von Zinkchlorid zum Zerfasern von Altpergaments. Bd. **VIII**, 291, zur Darstellung von Vulkanfiber s. Bd. **VIII**, 295, zur Herstellung von Holzkohle aus Holz s. Bd. **VI**, 618. Zinkchlorid dient weiter, oft mit Teeröl gemischt, zur Holzimprägnierung (Bd. **V**, 393; **VI**, 160; BERLINER HOLZ-COMPTOIR, *D. R. P.* 139 441, 152 179). Man braucht es beim Löten (Bd. **VII**, 385), beim Verzinken, Verbleien, Verkupfern des Eisens (Bd. **V**, 489, 490, 500, 510; **VII**, 519, 522, 523), in LECLANCHÉ-Elementen (Bd. **V**, 473). Darstellung von Zinkgrün s. Bd. **VI**, 582. Verwendung für Magnesiazement s. Bd. **VI**, 552. Durch Mischung von 2 Tl. Zinkoxyd mit 1 Tl. Zinkchlorid erhält man einen hitzebeständigen Kitt (Zinkoxychlorid) (M. L. GRENET, *Chem.-Ztg.* **33**, 610 [1909]). Darstellung von Kaltleim s. Bd. **VI**, 562.

Manche organische Farbstoffe werden als Zinkchlorid-Doppelsalze abgeschieden und kommen als solche in den Handel (Methylenblau, Malachitgrün). Vielfach braucht man Zinkchlorid als wasserentziehendes und kondensierendes Mittel, so zur Darstellung von Äthylchlorid aus Alkohol (Bd. **I**, 752; **III**, 331), von Auramin aus MICHLERs Keton und Salmiak (Bd. **I**, 806). In der Medizin findet Zinkchlorid Verwendung zum Ätzen (Bd. **V**, 463).

b) Ammonium-Zinkchlorid, $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$. Rhombische Krystalle, *Schmelzp.* 150°, *D* 1,879, entsteht beim Lösen von 100 Tl. Salmiak und 150 Tl. Zinkchlorid in 300 Tl. kochendem Wasser oder durch Lösen von 1 Tl. Zinkoxyd

in *konz.* Salzsäure und Zusatz von 1 Tl. Salmiak. Die Verbindung findet als Lötsalz beim Löten Verwendung (Bd. **VII**, 381). Lötwasser ist eine Lösung des Doppelsalzes, die man durch Lösen von 100 Tl. Zinkabfällen in 500 Tl. roher Salzsäure, Zusatz von 100 Tl. Wasser und 100 Tl. Salmiak ex tempore herstellt (Bd. **VII**, 385).

Zinkchromat s. Bd. **III**, 417.

Zinkcyanide. *a)* Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$, bildet ein weißes, geschmackloses, amorphes Pulver oder glänzende, orthorhombische Prismen, unlöslich in Wasser und Alkohol. 1 *g* löst sich in 500 *cm*³ *konz.* Zinksulfatlösung oder in 225 *cm*³ *konz.* Zinkacetatlösung. Leicht löslich in Alkalicyaniden unter Bildung komplexer Doppelsalze sowie in Ammoniak, löslich in kalten verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, unter Blausäureentwicklung. Zur Darstellung gießt man eine Lösung von 5 Tl. Kaliumcyanid in 50 Tl. Wasser zu einer Lösung von 10 Tl. Zinkvitriol in 100 Tl. Wasser, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei 50–70°. Ausbeute etwa 4 Tl. Die giftige Verbindung wird (selten) innerlich gegen Nervenleiden, Epilepsie, Hysterie, äußerlich zuweilen in Augensalben verordnet. Man braucht sie weiter zur Abscheidung von Ammoniak aus Destillationsgasen (W. Feld, *D. R. P.* 214 662).

b) Kaliumzinkcyanid, $Zn(CN)_2 \cdot 2\,KCN$. Reguläre Oktaeder. In gesättigter Lösung sind auf 100 *g* Wasser bei 20° 11 *g* gelöst. In Alkohol wenig löslich. Darstellung durch Lösen von Zinkcyanid in 2 *Mol.-Gew.* Kaliumcyanidlösung. Verwendung zum Vermessingen (Bd. **V**, 508), zur Goldextraktion (Bd. **VI**, 21).

Zinkfluoride. *a)* Zinkfluorid, ZnF_2, s. Bd. **V**, 410, Verwendung zur Holzkonservierung s. Bd. **VI**, 162, zu Verzinkungsbädern s. Bd. **V**, 490.

b) Zinksilicofluorid, $ZnSiF_6 + 6\,H_2O$, s. Bd. **V**, 412.

Zinkhydrosulfit s. Bd. **VI**, 215, 216; über die Verwendung als Hydrosulfit *Z* in der Druckerei s. Bd. **III**, 773.

Zinksulfoxylat s. Bd. **VI**, 216.

Formaldehyd-Zinksulfoxylat s. Bd. **VI**, 216.

Zinkhypochlorit, Zinkbleichlauge, dargestellt aus Zinksulfat und Chlorkalk (A. Bregfard, *D. R. P.* 20177), kann als Bleichmittel gebraucht werden (Bd. **II**, 481, 486).

Zinkjodid, ZnJ_2, s. Bd. **VI**, 296. 100 *g* der gesättigten wässerigen Lösung enthalten nach R. Dietz, *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 250 [1899] bei:

0°	18°	40°	60°	80°	100°
81,11	81,20	81,66	82,37	83,05	83,62 *g* ZnJ_2.

Zinkjodid-Stärkelösung erhält man, wenn man eine Suspension von 4–5 *g* Stärkemehl in wenig Wasser langsam zu einer siedenden Lösung von 20 *g* Zinkchlorid in 100 *g* Wasser setzt und die Flüssigkeit kocht, bis sie fast klar geworden ist. Nach Verdünnen mit Wasser gibt man 2 *g* Zinkjodid zu und füllt zum *l* auf. Die Lösung dient zum Nachweis von Chlor, Brom, salpetriger Säure, Ferrisalzen u. s. w., welche Jod frei machen und dadurch die Bläuung der Stärke hervorrufen, sowie als Indicator in der Jodometrie.

Zinklactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O$, s. Bd. **VII**, 594.

Zinkoleat, $Zn(C_{18}H_{33}O_2)_2$, s. Bd. **VII**, 631.

Zinkoxalat, $ZnC_2O_4 + 2\,H_2O$, ist ein weißes, amorphes Pulver, das bei 100° das Krystallwasser verliert und sich bei stärkerem Erhitzen zu Zinkoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zersetzt. $D_4^{24,5}$ 2,562. 1 *l* bei 18° gesättigter Lösung enthält 6,4 *mg* wasserfreies Salz. Darstellung durch Fällung von Zinksulfatlösung mit Oxalsäure.

Zinkoxyde. *a)* Zinkoxyd, Zinkweiß, Zinkblumen, Lana philosophica, Nihilum album, ZnO, kommt in der Natur als Rotzinkerz (Zinkit) vor, eine rotbraune Masse, meist hexagonal, gelegentlich auch regulär krystallisierend. *D* 5,3–5,7, je nach der Herkunft; *Schmelzp.* 1260°; Härte 4–4,5. Fundorte besonders in New Jersey in großen Massen, eingebettet im Urgebirgskalk, begleitet von manganhaltigen Mineralien. Zinkoxyd bildet sich reichlich in Zinkhüttenöfen. Künstlich dargestellt, ist Zinkoxyd ein lockeres, weißes Pulver mit leichtem Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen färbt es sich citronengelb, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Es leuchtet stark in der Lötrohrflamme und dann nach dem Erkalten noch eine Zeitlang im Dunkeln. Im elektrischen Flammbogen verflüchtigt es sich sehr schnell. Durch Kohle wird es in starker Rotglut zu Metall reduziert. Über die Reaktionstemperatur und den Reaktionsmechanismus s. Zink, Bd. **X**, 629.

An der Luft zieht Zinkoxyd etwas Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an. 1 Tl. löst sich in 217 000—236 000 Tl. Wasser bei 18°. Von Salzsäure und verdünnter Essigsäure wird es leicht aufgenommen. Alkalien lösen es zu „Zinkaten", z. B. $NaHZnO_2+3H_2O$. Durch Glühen mit Schwefel geht es in Zinksulfid über; beim Erhitzen mit etwas Kobaltnitrat gibt es eine grüne Farbe (RINMANNS Grün).

Zinkoxyd bildet sich beim Verbrennen von Metall. Die technische Darstellung ist bei Zink (Bd. X, 605) bzw. Zinkfarben (S. 707) beschrieben. Ein reines Präparat gewinnt man im kleinen, wenn man eine ammoniakalische Zinknitratlösung von etwa 10% Zinkgehalt in die 8—10fache Menge kochendes Wasser fließen läßt und den ausgefallenen krystallinischen Niederschlag gut glüht (F. MYLIUS und O. FROMM, *Ztschr. anorgan. Chem.* **9**, 155 [1895]). Das für medizinische Zwecke benötigte Produkt wird aus reinem basischen Zinkcarbonat durch Glühen gewonnen. Das aus 100 Tl. Zinkvitriol gefällte Carbonat liefert etwa 28 Tl. Zinkoxyd.

Verwendung. Die Hauptverwendung als Farbe s. unter Zinkfarben (S. 707). Als Beschwerungsmittel dient Zinkoxyd bei der Herstellung sog. Gummiwäsche aus Celluloid (Bd. III, 140) und besonders in der Kautschukindustrie (Bd. VI, 517), wo es die Wirkung der Vulkanisationsbeschleuniger unterstützt und die Zugfestigkeit des vulkanisierten Kautschuks verbessert. Es dient ferner zum Trüben von Leimgallerte (Bd. V, 595). Zinkoxyd ist Ausgangsmaterial vieler anderer Zinksalze, wie Zinklactat (Bd. VII, 594), Zinkoleat (Bd. VII, 631). Man braucht es zur Darstellung von Hartharz aus Kolophonium (Bd. VI, 128), von Ölkitten (Bd. VI, 552). Verwendung beim Sherardisieren von Eisen s. Bd. VII, 531. Bestandteil von Gläsern: Bd. V, 779. Trennung der Ceriterden mittels Zinkoxyds s. Bd. IV, 446. Verwendung zur Fettspaltung s. Bd. V, 260, in der Photoxylographie s. Bd. VIII, 710. Verwendung als Putzpulver s. Bd. VII, 514. Zum Feuersichermachen von Geweben s. Bd. V, 390.

Therapeutisch verwertet man Zinkoxyd äußerlich in Zinksalben (Bd. V, 462, 463; VI, 777), Mattansalben (Bd. VII, 487) sowie als austrocknendes, sekretionsbeschränkendes Mittel auf Wunden und Geschwüren, in Schminken (Bd. VI, 779, 780) und Pudern (Bd. VI, 779), in Depilatorien (Bd. VI, 780), in Bismolan-Suppositorien (Bd. II, 395). Es ist ein Bestandteil des Leukoplasts (Bd. VII, 353). Innerlich wird es manchmal als krampfstillendes Mittel, namentlich Kindern, gegeben.

Zinkhydroxyd, ein weißer voluminöser Niederschlag, durch Fällung eines löslichen Zinksalzes mit unzureichender Menge Alkalilauge, da der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, gewonnen, hat keine bestimmte Zusammensetzung. Man muß in der Kälte fällen, da sonst ZnO entsteht. In rhombischen Krystallen erhält man es beim Eintragen von Zinkcarbonat in $n/_{10}$- oder $n/_{20}$-Kalilauge (J. VILLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **101**, 375 [1885]) oder beim Verdünnen einer *konz.* Alkalizinkatlösung (FRICHE, ARNDTS, *Ztschr. anorgan. Chem.* **134**, 334 [1928]). Es verliert bis 85° kein Wasser, fast alles aber bei 130—140°; ein kleiner Rest entweicht erst bei Rotglut. Zinkhydroxyd ist amphoter, mit Säuren und Basen Salze bildend. Die Alkalisalze wurden schon S. 710 erwähnt, sie haben keine besondere Bedeutung.

b) Zinkperoxyd. In reiner Form als $ZnO_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ kann es nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen (Ausschluß von Wasser, EBLER und KLAUSE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **71**, 150 [1911]; unter starker Kühlung, RIESENFELD und NOTTEBOHM, ebenda **90**, 150 [1918]) gewonnen werden. Nach der üblichen Darstellungsweise — Aufschlämmung von $Zn(OH)_2$ in Perhydrol, Fällung einer Zinkatlösung mit Perhydrol — erhält man Produkte sehr wechselnder Zusammensetzung, die als Gemische von ZnO und ZnO_2 oder als Additionsprodukte von ZnO und H_2O_2 aufgefaßt werden können. Alle sind weiße, wenig charakterisierte Pulver, zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur beständig, alle ohne Gasentwicklung in verdünnter Schwefelsäure löslich. Im Handel befindlich ist Zinkperhydrol von *Merck*, ein fast weißes, amorphes, trocken gut haltbares Pulver. Es entsteht bei längerer Einwirkung der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd auf Zinkoxyd (*Merck, D. R. P.* 171 372) mit einem Gehalt von 60—61% ZnO_2, der durch Zusatz von Zinkoxyd auf 50% herabgesetzt wird. Zinkonal (*Pharmaz. Ztg.* **51**, 438 [1906]) und Ektogan

(KIRCHHOFF & NEIRATH, Berlin, *D. R. P.* 222401) sind ähnliche Produkte. Eine elektrolytische Darstellung s. F. HINZ, *D. R. P.* 151129.

Zinkperoxydpräparate finden als reizlose Antiseptica in der Chirurgie, ferner bei Darmkrankheiten Verwendung. Für dermatologische und kosmetische Zwecke wurde auch eine 10% enthaltende Seife empfohlen (*Scheideanstalt, D. R. P.* 157737).

Zinksulfat, $ZnSO_4$, natürlich als Zinkosit in Spanien vorkommend, künstlich durch Entwässern von Zinkvitriol erhalten, ist ein weißes Pulver, das an der Luft unter Wasseraufnahme Zinkvitriol regeneriert. *D* des Naturprodukts 4,331; D^{15} des Kunstprodukts 3,4 bzw. 3,7. Zinksulfat zerfällt bei starkem Glühen in Zinkoxyd, Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Mit Kohle auf Dunkelrotglut erhitzt, gibt es Zinkoxyd, bei Kirschrotglut metallisches Zink.

Das Heptahydrat, Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, kommt als weißer Vitriol, Gallitzenstein, Goslarit in der Natur vor, unrein als Bergtalg, Bergbutter, Bergunschlitt. Es bildet glasglänzende, durchsichtige, rhombische bissphenoidische Krystalle, isomorph mit Bittersalz, die an der Luft verwittern, bei 100° 6 *Mol.*, beim Glühen auch das siebente Molekül Wasser verlieren. In 100 *g* Lösung sind enthalten:

0°	10°	15°	25°	35°	50°	70°	80°	100°
29,4	32,0	33,4	36,6	39,9	43,1	47,1	46,2	44,0 *g* $ZnSO_4$

Spez. Gew. der wässerigen Lösung:

% Gehalt	2	4	6	8	10	12	14	16	20	25	30
D_4^{20}	1,0190	1,0403	1,0620	1,0842	1,1071	1,1308	1,1553	1,1806	1,232	1,304	1,378

Die wässerige Lösung von Zinkvitriol fällt Eiweiß.

Darstellung. Man gewinnt Zinkvitriol durch Auflösen von Zink oder Hütten-Zinkoxyd in Schwefelsäure oder durch Rösten zinksulfidhaltiger Erze. Metallisches Zink, das entweder mechanisch zerkleinert oder granuliert ist, wird in einem geräumigen Bottich aus Eichenholz mit der 5fachen Menge Wasser übergossen. Dann läßt man $^3/_4$ der erforderlichen Menge *konz.* Schwefelsäure zufließen. Auf 3 Tl. Zink braucht man im ganzen 4,3—4,5 Tl. Schwefelsäure. Allzu stürmische Wasserstoffentwicklung mäßigt man nötigenfalls durch Zusatz von Wasser. Selbstverständlich ist, daß das Gas gut abgeleitet wird, zumal es giftigen Arsenwasserstoff enthalten kann. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, gibt man den Rest der Säure zu und leitet vorsichtig Dampf ein. Am Schluß der Operation soll etwas Zink ungelöst sein. Eventuell muß noch etwas Metall zugegeben werden. Dann kocht man so lange, bis kein Gas mehr entweicht und blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Fremdmetalle, namentlich *Cu, Pb, Cd* und ev. *Sn,* sind dann im ungelöst gebliebenen Schlamm enthalten, können aber auch nachträglich durch Einhängen langer Zinkstreifen in die Flüssigkeit ausgeschieden werden. Diese enthält als Verunreinigung meist nur etwas Eisen (Mangan). Zusatz von etwas Chlorkalk, weniger gut, aber billiger Kalk, schlägt auch das Eisen (Mangan) nieder. Dann kocht man auf und filtriert. Nach CHEMNITIUS (*Chem.-Ztg.* **53**, 995 [1929]) oxydiert man das Eisen mit so viel $KMnO_4$, bis eine Probe mit Ferricyankalium keine Fällung mehr zeigt, fällt es dann mit einer Anschwemmung von *ZnO* in Wasser aus und filtriert die Lauge. Dieses Verfahren wird anscheinend auch in den amerikanischen Lithoponefabriken benutzt (*Chem. Ind.* **1928**, 1334). Die erhaltene Zinksulfatlösung kann für viele Zwecke (Lithopone s. S. 703) direkt verwendet werden, nachdem man ihren Gehalt aräometrisch ermittelt hat. Sonst wird sie zur Krystallisation auf 30° *Bé* eingedampft; die ausgeschiedenen Krystalle werden bei 30—35° getrocknet. Die Krystallisation kann auch in Kühlmaischen (Bd. **VI**, 827) erfolgen (*Chem.-Ztg.* **1930**, 79). Man kann auch das Salz in seinem Krystallwasser unter Rühren schmelzen. Krystallisation unter Zusatz der für die spätere Benutzung als Lösesäure erforderlichen Schwefelsäure soll ein vollständigeres und reineres Ausbringen ermöglichen (*D. R. P.* 431581). Man preßt die Masse in Kisten oder zuckerhutähnliche Formen, in denen sie völlig erstarrt. Zum Eintrocknen einer Lösung kann man sich auch einer Vakuum-

eintauchtrommel bedienen (s. Trockenapparate, Bd. X, 188). Sobald die Lauge auf 30° *Bé* eingedickt ist, taucht eine dampfgeheizte Walze in sie ein und nimmt das Zinksulfat in dünner Schicht mit sich. Auf der anderen Seite der Walze wird es trocken mit einem Schabemesser abgenommen, gelangt dann mittels einer Schnecke in einen Nachtrockner und schließlich in einen Wagen, der in einem Abfüllkasten steht und, wenn gefüllt, vom Vakuum abgesperrt wird, um dann durch einen leeren Wagen ersetzt zu werden.

Von anderen Darstellungen seien erwähnt: Oxydation von *ZnS* mit *O* unter Druck (*D. R. P.* 311 943); bei Gegenwart von Wasser (*I. G.*, *D. R. P.* 505 473). Zinkdampf wird in mit Säure berieselten Prismen niedergeschlagen (*D. R. P.* 356 293).

Aus Zinkblende erhält man durch vorsichtiges Rösten in Muffelöfen Zinksulfat, das man auslaugt (O. NAGEL, *Ztschr. angew. Chem.* 25, 617 [1912]). Die Lösung wird dann, wie angegeben, gereinigt. Auch elektrolytische Reinigung ist empfehlenswert (CH. FABR. MARIENHÜTTE, GEBRÜDER ALBERTI, Langelsheim a. H., *D. R. P.* 199 493). Als Kathode dient ein mit Blei ausgeschlagenes Gefäß, als Anode eine Platte aus Werkzink. Die Fremdmetalle werden bei der Elektrolyse schlammig abgeschieden, während eine entsprechende Menge Zink in Lösung geht. Sobald alles Cadmium ausgefallen ist, ist die Reinigung beendet. Ihr Ende wird auch durch ein erhebliches Ansteigen der Spannung angezeigt, sobald Zink auszufallen beginnt.

Zinkhaltige Schwefelkiesabbrände ([Bd. IX, 239], ferner Zink [Bd. X, 597] und Zinkfarben [Bd. X, 703]) röstet man zur Zinksulfatgewinnung unter Zusatz von Kochsalz zweckmäßig in mechanischen Röstöfen (R. STEINAU, *Chem.-Ztg.* 44, 974 [1920]; vgl. *D. R. P.* 135 056).

Schließlich wird auch der Zinkschlamm, der bei der Darstellung von Hydrazobenzol aus Nitrobenzol (Bd. II, 21) u. s. w. resultiert, auf Zinksulfatlösung verarbeitet die direkt in die Lithoponefabrik geht.

Prüfung. In dem für therapeutische Zwecke oder als Reagens dienenden Zinksulfat werden Eisen, Blei und Kupfer wie bei Zinkchlorid nachgewiesen. Eine 5%ige Lösung darf nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Kaliumrhodanid nicht gerötet werden (Eisen). Beim Erwärmen der Zinksulfatlösung mit Natronlauge darf kein Ammoniak entweichen. Mischt man 2 cm^3 einer 10%igen Lösung mit 2 cm^3 *konz.* Schwefelsäure und überschichtet mit 1 cm^3 Ferrosulfatlösung, so darf auch bei längerem Stehen keine gefärbte Zone entstehen; 5 cm^3 einer 10%igen mit 1 Tropfen Indigolösung blau gefärbten Lösung, mit 5 cm^3 *konz.* Schwefelsäure gemischt, dürfen nicht entfärbt werden (Salpetersäure!). Schüttelt man 2 *g* Salz mit 10 cm^3 85%igem Alkohol und filtriert nach 10′, so soll das Filtrat nach Zusatz von 10 cm^3 Wasser auf blaues Lackmuspapier nicht sauer reagieren (freie Schwefelsäure). Arsennachweis durch MARSHsche Probe wie üblich. Roher Zinkvitriol soll wenigstens 75,0%, technischer 98,0% und technisch reiner 99,5% $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ enthalten. Letzterer darf höchstens 0,005% *Fe*, *Cu* und *Cd*, 0,010% *Pb* und 0,10% freie Säure, als SO_3 berechnet, enthalten (nach genormten Chemikalien).

Verwendung. Zinksulfat findet seine wichtigste Verwendung zur Herstellung von Lithopone (S. 703) und anderen Mineralfarben, wie Zinksulfid (S. 707), Zinkgrün (Bd. VI, 582), Kobaltblau (Bd. VI, 581), sowie zahlreichen anderen Zinksalzen, wie Zinkfluorid (Bd. V, 410), Zinkhypochlorit (Bd. II, 481; s. a. Bd. X, 718). Man verwendet Zinksulfat zu galvanischen Verzinkungsbädern (Bd. V, 482, 490, 491) und zum Vermessingen (Bd. V, 508, 509). Es ist im Glühwachs, das beim Vergolden von Bronzegegenständen gebraucht wird, enthalten (Bd. VII, 529) sowie in der Mattbrenne von Kupfer und Kupferlegierungen (Bd. V, 481). Man benutzt es in der Färberei als Beize (Bd. V, 11, 657). Verwendung zur Holzimprägnierung s. Bd. V, 390, 391, 395, zum Unverbrennlichmachen von Stärke s. Bd. V, 396, zum Enkaustieren von Gips s. Bd. VII, 84. Die Medizin braucht Zinksulfat, weil es adstringierend, sekretionsbeschränkend und desinfizierend wirkt, zu Waschungen und Einspritzungen (0,5 : 100), zu Augenwässern (0,1 : 100), innerlich selten, in Dosen von 0,3 *g* ab, um Erbrechen zu erzeugen.

Das Doppelsalz von Zinksulfat und Ammonsulfat, $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$, aus den Komponenten erhalten, wird bei Herstellung der SIDOTschen Blende (Bd. VII, 312) gebraucht.

Zinksulfid, *ZnS*, findet sich in der Natur, regulär (hexakis-tetraedrisch) krystallisiert als Zinkblende oder Sphalerit, seltener hexagonal (dihexagonal-pyramidal) als Wurtzit, erstere besonders bei Villach in Kärnten, letzterer z. B. in Oroño in Bolivien, in Přibram in Böhmen. Unterhalb des Umwandlungspunktes, der im

Vakuum bei 1020° liegt, bei Gegenwart von *KCl* z. B. aber erheblich tiefer, ist der Sphalerit die beständige Modifikation. Das *spez. Gew.* beider Mineralien liegt bei etwa 4, die Härte nach MOHSscher Skala 3,5—4; die spezifische Wärme wurde bei 0—300° zu 0,1162 gefunden. Reine Zinkblende beginnt bei 1178° zu sublimieren, ohne zu schmelzen. Natürliche Blende enthält häufig Eisen, manchmal Thallium. Wurtzit entsteht künstlich durch Sublimation von amorphem Zinksulfid im Wasserstoffstrom oder durch Erhitzen bei Gegenwart von etwas Alkali und Magnesiumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom, Blende durch Erhitzen von Zinksulfid mit Schwefelwasserstoffwasser im Druckrohr. Weiter gewinnt man krystallinisches Zinksulfid, wenn man ein molekulares Gemisch von Zink und Schwefel mehrmals einem Druck von 6500 *Atm.* aussetzt (W. SPRING, *B.* **16**, 1000 [1883]). Der künstlich gewonnene Wurtzit erhält durch geringfügige Beimengungen zahlreicher Körper die Eigenschaft der Phosphorescenz, die von SIDOT zuerst beobachtet und Bd. **VII**, 312, beschrieben wurde. Zur Ergänzung vgl. J. EINIG, Die Darstellung von leuchtendem Zinksulfid (*Chem.-Ztg.* **56**, 186 [1932]), der eingehende Angaben über die technische Herstellung macht. Spuren von Mangansalzen oder einer ganzen Reihe anderer Zusätze, insbesondere *Cu*, verleihen dem krystallisierten Zinksulfid die Eigenschaft der Triboluminescenz, d. h. beim Reiben, Schütteln u. s. w. zu leuchten, die auch verschiedene natürliche Blenden haben.

Amorphes Zinksulfid, ein weißer Niederschlag, fällt aus Zinksalzlösung mit Schwefelammon aus, ebenso mit Schwefelwasserstoff bei Temperaturen bis 200°. Die älteren Ansichten, daß verhältnismäßig geringe Konzentrationen freier Mineralsäuren unter den üblichen Bedingungen die Fällung völlig verhindern, sind nicht richtig. So fallen z. B. aus einer $^n/_2$-Zinksulfatlösung in 1 *n* H_2SO_4 mit H_2S etwa 85%, in $^n/_5$-H_2SO_4 etwa 95% aus, wobei im ersten Fall einige Stunden, im letzten 25' bis zum Beginn der Fällung vergehen. Bei erhöhtem Druck kann auch aus stärker sauren Lösungen gefällt werden. J. EINIG (*Chem.-Ztg.* **56**, 186 [1932]) wendet die Fällung aus saurer Lösung zur Erzielung eines besonders reinen Produkts (für SIDOT-Blende) an. Das fertige Produkt ist gegen erheblich *konz.* Säuren widerstandsfähig, offenbar, weil es zu größeren Molekularkomplexen polymerisiert ist. Das frisch in der Kälte gefällte Sulfid ist in verdünnter Salz- und Schwefelsäure völlig löslich.

Kolloides Zinksulfid. Frisch gefälltes *ZnS* bildet beim Auswaschen mit Wasser oder, wenn man H_2S durch eine wässerige Suspension streichen läßt, eine kolloide Lösung. Die Sole flocken leicht aus. Ein bei Luftabschluß gut haltbares Sol erhält man durch Zusatz von gelbem Schwefelammon zu einer mit Glycerin versetzten Zinksulfatlösung (A. MÜLLER, *Chem.-Ztg.* 38, 358 [1904]).

Die technische Darstellung und Verwendung von Zinksulfid s. bei Zinkfarben, S. 707.

Zinksulfit s. Bd. **X**, 255.

Literatur: GMELIN-KRAUTs Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Syst. Nr. 32. Leipzig-Berlin 1924.

W. Siegel (G. Cohn).

Zinn, *Sn*, Atomgewicht 118,7, gehört zur Gruppe 4 des periodischen Systems. Es bildet in dieser ein Element von ausgeprägtem metallischem Charakter im Gegensatz zu den ersten Gliedern der Gruppe, dem Silicium und dem Kohlenstoff.

Das Zinn ist ein silberweißes, stark glänzendes, in der Hitze schwach gelb gefärbtes Metall vom *spez. Gew.* 7,3 und von krystallinischem Gefüge. Sein *Schmelzp.* liegt bei 232°. Verdampfung des Metalls tritt bereits bei 1200° ein, während der Siedepunkt des Metalls bei 2270° liegt. Die spezifische Wärme des gewöhnlichen weißen Zinns beträgt bei 0—21° 0,0496, die des flüssigen Zinns (bei 250° ÷ 350°) 0,637, die Wärmeleitfähigkeit 145—152, wenn die des Silbers = 1000 gesetzt wird. Die Elektrizitätsleitfähigkeit ist gut; sie beträgt etwa 0,13 von der des Silbers.

Festigkeit und Härte des Metalls sind gering. Es ist härter als Blei, aber weicher als Gold. Reines Zinn läßt sich sowohl mit dem Messer schneiden als auch auf der Drehbank gut bearbeiten; es verschmiert aber die Feilen ziemlich stark. Die Festigkeit des Metalls ist so gering, daß ein Stab von 1 mm^2 Querschnitt schon bei einer Belastung von 4 *kg* reißt. Dagegen besitzt das Metall eine bedeutende Dehnbarkeit, die gestattet, das Metall zu den dünnsten Blättchen — Stanniol, Zinnfolien —, bis zu 0,0025 *mm*, auszuschlagen und auszuwalzen. Diese Dehnbarkeit ist bei 100° am größten; sie nimmt von da an mit steigender Temperatur

ab und ist bei 200° ganz verschwunden; das Metall ist bei dieser Temperatur so spröde, daß es sich leicht pulverisieren läßt. Dieses pulverisierte Zinn, das sog. Körnerzinn, zeichnet sich durch ein bedeutendes krystallinisches Gefüge aus, woraus sich der Schluß ziehen läßt, daß hohe Temperaturen den Zusammenhang des Zinns durch vermehrte Abstoßung der kleinsten Teile untereinander lockern. Biegt man einen reinen Zinnstab, so ist hierbei ein eigentümliches, unter dem Namen Zinngeschrei bekanntes, knirschendes Geräusch wahrzunehmen, das von der gegenseitigen Reibung der verwachsenen Zinnkrystalle herrührt. Dieser krystallinische Aufbau des Zinns läßt sich auch bei dem sog. moirierten Zinn feststellen, das man beim Ätzen glatter Zinnflächen mit Salzsäure in Gestalt eigentümlicher Streifungen erhält.

Graues Zinn. Neben dem Zinn vom *spez. Gew.* 7,3 tritt bei diesem Metall unter besonderen Umständen noch eine zweite Form des Metalls auf, welche die Dichte 5,8 und eine spezifische Wärme bei 0—18° von 0,0589 hat. Dieses sog. graue Zinn bildet eine enantiotrope Form des gewöhnlichen Zinns.

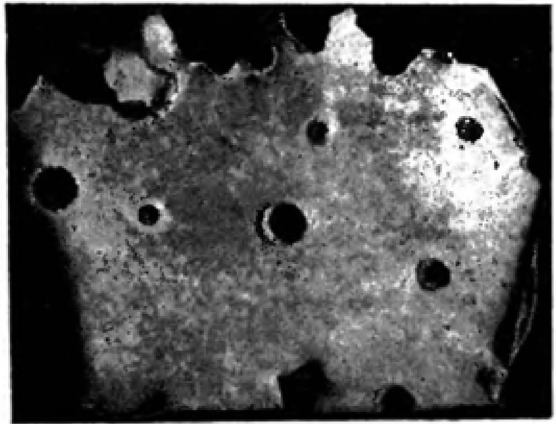


Abb. 243. Zinnpest nach SCHAUM.

Die Entstehung dieses grauen Zinns aus dem silberweißen Zinn wird namentlich in kälteren Gegenden beobachtet. Im Zinn treten vereinzelte Flecke von grauer Farbe auf, innerhalb deren das Metall zu einer spröden Masse zerfällt. Wie eine ansteckende Krankheit greift die Veränderung des Metalls allmählich weiter um sich, bis das ganze silberweiße Metall zu einem grauen Pulver zerfallen ist. Man nennt diese Krankheit des Zinns wegen ihrer Gefährlichkeit und unmittelbaren Ansteckung auf das gesunde Metall Zinnpest. Wo sie auftritt, ist das ganze Metall gefährdet. Die Analyse des grauen Pulvers hat zunächst ergeben, daß es nichts anderes ist als metallisches Zinn. In chemischer Beziehung hat die Zinnpest also eine Änderung des Metalls nicht hervorgerufen; es kann sich also um nichts anderes handeln als um die Bildung einer neuen allotropen Modifikation des Zinns. Eingehende Untersuchungen hierüber verdanken wir SCHAUM und COHEN (vgl. hierüber ABEGG, Handb. d. anorgan. Chemie III, 2, 545). Das Auftreten der Zinnpest wurde zuerst in Rußland beobachtet, wo man in einem Militärmagazin einen Block von Zinn völlig zu Pulver zerfallen fand. In Deutschland kennt man die Zinnpest ebenfalls. Sie ist z. B. an dem Dach des Postgebäudes in Rothenburg ob der Tauber festgestellt worden. Abb. 243 gibt die Erscheinung der Zinnpest in anschaulicher Weise wieder.

Chemisches Verhalten. Das Zinn ist gegen Luft und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur äußerst beständig; auch bei gleichzeitiger Einwirkung beider ist nur ein geringer Einfluß auf das Metall wahrzunehmen, so daß aus Zinn bestehende oder mit Zinn überzogene Geräte weitverbreitete Anwendung im Haushalt, in Apotheken und Laboratorien gefunden haben. Bei höheren Temperaturen oxydiert sich das Metall leicht und geht in sein Dioxyd über. Organische Säuren, wie Essigsäure und Weinsäure, greifen das Metall fast gar nicht, verdünnte Mineralsäuren nur wenig an. Stärkere Salzsäure löst das Zinn am besten, u. zw. unter Wasserstoffentwicklung zu Zinndichlorid. Schwefelsäure löst das Metall langsamer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Salpetersäure greift es heftig an und oxydiert es zu in Wasser

Alkalien löslich. Der Zinnstein kommt nach BECK (Lehre von den Erzlagerstätten 1903, 214) in mehreren Typen vor, u. zw. in mehr oder weniger vollkommen ausgebildeten Zwillingskrystallen und Krystallkörnern in Sachsen und Böhmen; in einfachen säulenförmigen Krystallen; als Nadelzinn in Cornwall und bei Pittkäranda in Finnland und als glaskopfartiges sog. Holzzinnerz in Cornwall und Bolivien; in derben, an Eisenpecherz erinnernden Massen, verknüpft mit Quarztrachyten und Daciten auf der Ostabdachung der bolivianischen Hochfläche.

Von weit geringerer Bedeutung als der Zinnstein ist der Zinnkies, auch Stannit genannt, der Formel Cu_2FeSnS_4. Er gehört dem regulären System an, hat die Härte 4 und das *spez. Gew.* 4,3–4,5. Theoretisch enthält der Zinnkies 29,6% *Cu*, 13% *Fe*, 27,6% *Sn* und 29,8% *S*. Durch fein eingesprengten Kupferkies und andere Mineralien wird die Zusammensetzung des Erzes ganz wesentlich verändert. Vor dem Lötrohr auf der Kohle ist das Mineral schwer schmelzbar. Salpetersäure löst es unter Abscheidung von SnO_2 und Schwefel. Das Vorkommen des Zinnkieses ist ziemlich selten. Man trifft ihn auf Zinnerzgängen in Cornwall und den Distrikten von Guanuni und Potosi und Bolivien.

Geologisches Vorkommen des Zinnsteins. Bergmännisch wichtig ist bei den Zinnerzvorkommen die Unterscheidung in Bergzinn und Seifenzinn. Ersteres ist das festverwachsene Vorkommen auf primären Erzlagerstätten auf Gängen und Stockwerken, letzteres das Vorkommen als lose Gerölle und Körner von Zinnerz in den sandigen Alluvionen der Täler und Flüsse.

1. Zinnerze auf primären Lagerstätten (Bergzinn).

Die wichtigsten Zinnerzgebiete Europas liegen im sächsisch-böhmischen Erzgebirge und in Cornwall. Sie sind aber in ihrer Produktion durch die indischen, australischen und bolivianischen Lagerstätten vollständig überflügelt worden. Von untergeordneter Bedeutung sind die Zinnerzvorkommen in der Bretagne und auf der iberischen Halbinsel. In neuerer Zeit haben daneben Vorkommen in Finnland eine örtliche Bedeutung erlangt.

Im Erzgebirge sind zu unterscheiden: 1. die Zinnerzlagerstätten von Altenberg (Altenberger Zwitterstock), Zinnwald und Graupen; 2. die Zinnerzlagerstätten von Geyer, Ehrenfriedersdorf und Ölsnitz; 3. die Lagerstätten von Eibenstock. Der Zinnstein kommt hier in einem Granitstock vor, der den Granitporphyr durchsetzt, in zahllosen kleinen, an sich unbedeutenden, oft kaum mehr wahrnehmbaren Zinnerztrümmern, die von seitlichen Zwittergängen begleitet sind. Der Zinnsteingehalt der abgebauten Zwittermassen schwankt zwischen 0,1–0,9%. Nur das massenhafte Vorkommen hat hier die Abbauwürdigkeit des an sich zinnarmen Gesteins möglich gemacht. Die Produktion betrug zur Zeit, als Altenberg fündig wurde (1458), etwa 250–300 *t*, 1898 war sie auf 14 *t* zurückgegangen.

Im Gegensatz zu diesen Vorkommen wurde der Zinnstein bei Sächsisch- und Böhmisch-Zinnwald, südlich von Altenberg, nicht nur aus zinnhaltigem Greisen gewonnen, sondern durch lebhaften Bergbau auf ziemlich mächtigen Zinnerzgängen. Heute hat er stark nachgelassen, und an seine Stelle ist die Gewinnung von Wolframit und Lithionglimmer getreten. Der Gehalt der früher abgebauten Erzgänge an *Sn* betrug nach BECK 0,2–0,8% *Sn*.

Das Vorkommen des Zinnsteins von Graupen, am Südabfall des östlichen Erzgebirges, ist bereits seit dem Anfang des 12. Jahrhunderts bekannt. Die Gewinnung des Erzes erfolgte zuerst durch Seifenarbeit, später auf Gängen und Stockwerken.

Bei Geyer, im westlichen Erzgebirge, wird eine Glimmerschieferzone von 3 Massiven eines topasreichen Granits durchbrochen, die wiederum alle von Zinnerzklüften begleitet sind. Der Bergbau am Geyersberg bestand seit 1315 und wird heute noch betrieben.

Nordöstlich von Geyer hat bei Ehrenfriedersdorf ein Bergbau auf Zinngängen bestanden, die vor allem wegen ihrer schönen Krystalle von Zinnstein und Apatit bekannt sind. Weiter hat man in dieser Gegend bei dem großen Eibenstocker Granitmassiv früher an den verschiedensten Stellen Zinnerzgänge abgebaut, so bei Aue und bei Schneeberg sowie am Auersberg bei Eibenstock; an letzterem Ort wurde früher der bekannte zinnsteinhaltige Turmalinschiefer abgebaut. (Eingehende Mitteilungen hierüber in *Metall u. Erz* **1913**, 725, „Das Zwitterstockwerk zu Geyer im Erzgebirge".)

Bei Ölsnitz kommt das Zinn auf spannenbreiten Gängen vor und ist nur auf die oberen Teufen beschränkt. Nach der Tiefe zu gehen die Erze in silberhaltige Kupfererze und schließlich in reine Kupfererze über, an die sich im tiefsten Spat und Wismut anschließen. Der Ölsnitzer Bergbau hat stets nur eine örtliche Bedeutung gehabt. (Näheres hierüber: HESS V. WICHDORF im Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen, Jahrgang 1908.)

Im Eibenstocker Granitmassiv, das geologisch mit dem böhmischen bei Schönfeld und Schlaggenwald zusammenhängt, liegen die Zinnerzlagerstätten in der Urgneis- und Urtonschieferformation des Kaiserwaldgebirges. Die Zinnerze zeigen sich besonders als Stockwerke in Zinngraniten, die sich anderen Graniten gegenüber durch Feinkörnigkeit auszeichnen (nach KUDIELKA, l. c.).

Vorkommen in Cornwall. Die Zinnerzlagerstätten von Cornwall übertreffen an Bedeutung die des Erzgebirges ganz erheblich. Kupfer- und Zinnerzgänge durchziehen hier ein Gestein, das sich teils aus Schiefer devonischen Alters, teils aus großen und kleinen Stöcken von Turmalingranit zusammensetzt. Die erwähnten Gänge treten am zahlreichsten in der Nähe der granitischen Massen

auf. Ihre Mächtigkeit ist zum großen Teil sehr gering; sie steigt vereinzelt jedoch bis zu 1,5 *m*. Die eigentlichen Erze bestehen aus Zinnstein und etwas Wolfram, bei den zugleich Kupfererz führenden Gängen aus Zinnstein, Zinnkies und Kupferkies sowie aus Wolfram, Blende, Arsenkies, gedämpftem Wismut u. a. m. Die Hauptgangart ist Quarz. Der bedeutendste Zinnerzgang ist nach BECK der $2^1/_4$ englische Meilen lange Dolcoath Main Lode, der in den Gruben Carnbrae, Tincroft, Cooks Kitchen und Dolcoath Ltd. abgebaut wird. Die größte Jahresproduktion in Cornwall an Zinnerz fällt in das Jahr 1871. Sie betrug damals 16 759 *t*. Seit dieser Zeit ist sie ständig im Abnehmen. 1894 betrug sie 12 880 *t*, 1901 nur noch 4700 *t*, 1920 4000 *t* (nach The Chemical Trade Journal).

Asien. Von großer Bedeutung für die Zinngewinnung sind die Zinnerzganggebiete in Niederländisch-Indien auf Banka und Billiton und auf der malayischen Halbinsel. Die Zinninsel Banka liegt ganz nahe der Nordostküste des südlichen Sumatra, Billiton etwas weiter östlich, zwischen Sumatra und Borneo. Die Zinnerzgänge sitzen im Granit der älteren Schiefergebirge auf. In der Hauptsache enthalten sie Quarz und Zinnstein, daneben Magnetit, verschiedene auch Turmalin, Wolframit, Pyrit und Spateisenerz.

Auf der malayischen Halbinsel liegen die Hauptzinnerzvorkommen im Gebiet von Malakka, auf der Westseite, und von Kuatan, auf der Ostseite. Die Hauptmenge Zinn wird hier jedoch in Seifen gewonnen.

Neben diesen beiden seit altersher bekannten asiatischen Zinnerzproduzenten ist, vornehmlich in den letzten Jahrzehnten, China als wichtiger Zinnerzproduzent aufgetreten. Die Zinnerzvorkommen hier liegen hauptsächlich in der Provinz Yunnan bei Kotchiu. Interessante Mitteilungen über diese Vorkommen gibt FRAULOB in *Metall u. Erz* **1915**, 480. Das Erz ist ein Zinnstein, der meist in kleinen Krystallen von 2 *mm* Korngröße mit zähen roten Letten, Braun- und Roteisenstein, Kalksteinknollen und -trümmern in den Spalten abgelagert ist. Die Gruben liegen an den Hängen des Gebirges, und selbst auf 3600 *m* Höhe sind noch Gruben vorhanden. Der Gehalt des Roherzes an Zinn ist sehr verschieden; er schwankt zwischen $^3/_4$ – 10% *Sn* und steigt bei einzelnen Alluvionen selbst bis 15 und 20%. Neben diesem Vorkommen sind alsdann in China noch die Zinnfelder der Provinz Hunan, im Innern des Reiches, 400 *km* südwärts des Jangtseflusses zu erwähnen, wo der Zinnstein im Kalkstein in Verbindung mit Graniteinbrüchen auftritt.

Von nebensächlicher Bedeutung sind bisher die Zinnerzvorkommen in Japan gewesen, wo die Taniyamagrube in der Provinz Satsuma Zinnerzgänge abbaut.

Weiter sind in Siam nicht unbedeutende Zinnerzgänge festgestellt worden, u. zw. in der Hauptsache auf der Insel Tonka, im Süden des Isthmus von Kra und in der Nachbarprovinz Mouthon Chumpan in den Distrikten von Lang-Suan und Lampun.

Ein Vorkommen von Zinnerzen in der Gegend von Onon-Borsja in Transbaikalien ist noch zu erwähnen. Es erstreckt sich östlich vom unteren Lauf des Flusses Onon bis zur mongolischen Grenze. Die Gänge erreichen im Durchschnitt eine Mächtigkeit von 9 – 15 *cm*, selten 60 *cm*, sind meist unregelmäßig, linsen- und netzförmig ausgebildet und ihr Zinngehalt beträgt im Mittel 2 – 2,5% (*Metall u. Erz* **1925**, 568).

Australien. Wie die chinesischen Vorkommen, so haben auch die australischen Zinnerzvorkommen auf primären Lagerstätten in den letzten Jahrzehnten große Bedeutung erlangt. Hier kommen vornehmlich die Vorkommen von Neusüdwales, Queensland und Tasmania in Frage. In Neusüdwales sind als Bergzinnvorkommen vor allem die Zinnfelder von Ardlethan (seit 1912), 250 Meilen südöstlich von Sydney, wo Zinnerze vornehmlich im Granit auftreten, sowie die 1913 aufgeschlossenen Felder von Conapaira, 50 Meilen nordwestlich von Ardlethan, zu erwähnen. Die Zinnerze hier bestehen aus Quarz und Zinnstein, Wolfram und Pyrit. Weitere Vorkommen hier sind die von Reedy Creek und die in den Arramaganygruben (*Mineral Industry* **1913**, 727).

In Queensland liegen die Hauptzinnvorkommen im Hebertondistrikt, wo für primäre Zinnerzlagerstätten Stanhills den Mittelpunkt der Zinngewinnung bildet.

In Tasmanien ist der nordöstliche Teil der Insel seit mehr als 40 Jahren ein ganz bedeutender Zinnerzproduzent. Das zinnführende Gebirge, primär und sekundär, erstreckt sich hier von Lancastern bis Braxholm in einer Länge von 71 engl. Meilen. Die Bergzinnvorkommen liegen im Blue-Tier-Gebirge im Nordosten der Insel, und am Mt. Heemskirk, nahe der Westküste. Im Blue-Tier-Gebirge baut man nach BECK wie in Altenberg auf zinnführenden Greisenzonen im Granit, die $^3/_8$ – 1% Zinnstein enthalten. Am Mt. Heemskirk werden Turmalingranit und die angrenzenden silurischen Sandsteine und Schiefer von Quarz-Turmalin-Gängen durchsetzt. Ähnlich wie am Auersberg in Sachsen ist hier das Nebengestein längs der Gänge mit Turmalin und Zinnstein imprägniert.

Afrika. Afrika hat im Kongostaate primäre Zinnerzlagerstätten, deren Abbau jedoch durch die hohen Gestehungskosten und den schwierigen Abtransport unrentabel ist. Bedeutend günstiger liegen die Verhältnisse für die aus den primären Lagerstätten entstandenen eluvialen und alluvialen Seifen, auf die noch zurückzukommen ist. Im südlichsten Teil Afrikas sind Zinnerzvorkommen in Transvaal und im Kapland zu erwähnen.

Im Kapland tritt nach E. M. WESTON (*Metall u. Erz* **1914**, 386) Kassiterit gangförmig und in Imprägnationszonen im Granit und den sog. Malmesbury-Tonschiefern auf. Nennenswerte Gänge kommen 18 engl. Meilen östlich von Kapstadt, in den Gerechtsamen der KUILS RIVER & CAPE BISHOFF TIN CO. vor, u. zw. in den oberen Teufen einer niedrigen, aus Granit bestehenden Hügelkette. Die Zinnerze hat man in einer Länge von 1 engl. Meile in streichender Länge nachgewiesen.

Nigeria. Nach E. H. NICHOLLS (Mineral Mag. Juni **1916**) hat man unter den Zinnerzvorkommen hier 2 Arten zu unterscheiden, solche, die aus der Verwitterung von primären Zinnstein enthaltenden Granitmassen entstanden sind, oder solche, die von Zinnsteingängen und Stockwerken abzuleiten sind. In beiden Fällen können die Vorkommen hier entweder eluvial oder alluvial sein; auch Übergänge zwischen beiden Endgliedern findet man. Daneben treten auch frische Zinnsteingänge und Greisenvorkommen auf. Als auffallender Begleiter aller reichen Seifen ist hier der Topas zu erwähnen.

Amerika. Während die bisher erwähnten Zinnvorkommen Zinnerzgänge der reinen Zinnerzformation darstellen, sind einige weitere Vorkommen, vor allem in Bolivien und Mexiko, als Übergänge von der Zinnerzformation zu andern Gangerzformationen als bedeutend zu erwähnen.

Einen interessanten Mischtypus zwischen Zinnerzformationen und Silbererzformation bildet das Vorkommen von Zinn auf dem Hochplateau von Bolivien. Bei diesem Zinnerzvorkommen hat der Granit bei der Zinnerzbildung im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Vorkommen keine Rolle gespielt, sondern jüngere tertiäre, saure Eruptivgesteine. Die Hauptvorkommen liegen in den sog. Ostkordillieren oder Cordillera Real in den Distrikten von Oruro, Potosi, Colquiri, Poopo, Tasna, Miluni und Chorolque.

Das reichste und bedeutendste Gangzinnvorkommen Boliviens, und vielleicht auch der Welt, ist hier die Lagerstätte Uncia-Lallagua, etwa 90 *km* ostsüdöstlich von Oruro. Die gesamte Lagerstätte ist hier an ein sehr saures (72% SiO_2) Rhyolithvorkommen gebunden. Die primäre Erzführung eines großen Teiles der Gänge besteht in der Hauptsache aus schwarzem Zinnstein und Magnetkies mit Quarz als Gangart. Hierzu tritt reichlich Wismutglanz und spärlich Wolframit und Apatit. Das Nebengestein fast aller Gänge ist intensiv verquarzt und turmalinisiert. (Ausführliches über diese Vorkommen bei F. AHLFELD, *Metall u. Erz* **1929**, 349ff. und H. WINKELMANN, Ztschr. f. prakt. Geologie 35, 97 [1927].)

Der Bergbau in Bolivien geht nach WEPFER (*Metall u. Erz* **1914**, 169) auf das Jahr 1548 zurück, als PETRO DE LA BASCA die Stadt La Paz gründete. Die Spanier suchten nur das Silber und ließen das Zinn unberücksichtigt. Die hier gewonnenen Erze werden in Säcke verpackt, mit Lasttieren zur Küste geschafft und gelangen von hier auf dem Wasserwege nach Europa, wo sie vorzugsweise in England und in Deutschland verhüttet werden.

Mexiko. Nach C. G. MASTER (The Mining Magaz. **9**, Nr. 3 [1913]) sind Zinnsteinvorkommen in Mexiko außerordentlich verbreitet. Die Zinnerzdistrikte liegen in einer Höhe von 5000–6000 Fuß über dem Meeresspiegel. Die primären Lagerstätten treten in Porphyren, die kretazeische Kalke durchbrochen haben, als Spalten und Rißausfüllungen auf. Die Mächtigkeit, die streichende Länge und die Tiefe der Erzgänge schwanken erheblich. Die Grenzen der Erzkörper gegen das Nebengestein pflegen mehr oder weniger verwischt zu sein.

2. Sekundäre Zinnerzlagerstätten (Seifenzinn).

Zinnsteinseifen. Das Vorkommen des Zinns in den Zinnseifen ist für die bergmännische Gewinnung des Zinns von ganz besonderer Wichtigkeit. Zinnsteinseifen finden wir in Europa sowohl im Erzgebirge als auch in Cornwall.

Zinnsteinseifen des Erzgebirges. Die meisten erzgebirgischen Zinnseifen liegen im Gebiet der Granite oder in ihrem Kontaktbereich. Die Vorkommen sind teils alluvialer und diluvialer, teils tertiärer Art. Der Zinnstein kommt in den Seifen in Form winziger Körnchen oder auch in größeren Graupen vor; selten wird er in größeren Klümpchen gefunden, die dann immer mit etwas Quarz verwachsen sind und Bruchstücke von zinnsteinreichen Greisen darstellen. Diese Greisengewölbe sind nach BECK neben den gleichfalls mit auftretenden Turmalinschieferbrocken die besten Anzeichen für einen Zinnsteingehalt von angeschwemmten Massen. Das ertragreichste Zinnsteinseifengebiet des Erzgebirges war die Gegend des Auersberges bei Eibenstock, weiter die bei Johanngeorgenstadt und in Böhmen die bei Platten. Im Mittelerzgebirge waren die Seifen bei Geyer, Thum und Ehrenfriedersdorf von Bedeutung. Tertiäre Seifen des Erzgebirges sind nach BECK auf die Gegend der Steinhöhe bei Seifen unweit Abertham beschränkt.

Das wichtigste Zinnsteinseifengebiet Europas war das von Cornwall, das bereits zu Zeiten der Griechen und Römer ausgebeutet wurde; heute sind die eigentlichen Seifen erschöpft und außer Betrieb.

Asien. Zinnerzseifen von Banka und Billiton und der malayischen Halbinsel. Das wichtigste Zinnerzseifengebiet der Erde ist das von Banka und Billiton und der malayischen Halbinsel. Besonders die letztere ist für den Weltmarkt von der größten Bedeutung, da sie nahezu $^4/_7$ allen Zinns der Erde liefert. Auf Banka und Billiton unterscheidet man unter den aus der Zerstörung der ursprünglichen Zinnerzgänge hervorgegangenen Seifen zweierlei Klassen: Eluviale oder Bergzinnseifen und angeschwemmte oder Talzinnseifen. Das Vorkommen des Zinns in den Talzinnseifen bildet die sog. Kaska, ein an Zinnsteinkörnern reicher Sand mit 2–4% Zinn, der unmittelbar auf dem aus Granit, Sandstein oder Schiefer bestehenden Grundgebirge liegt und von einem aus Sanden und Tonen bestehenden Abraum von 4–16 *m* Mächtigkeit bedeckt wird.

Die Zinnerzseifen der malayischen Halbinsel liegen an der Westküste in den Staaten Perak, Selangor und Sungei Ujon, im Innern in den Staaten Jeleba und Negri-Sembilan, an der Ostküste in dem Staate Pahang. Die Mächtigkeit der hier vorkommenden bauwürdigen Zinnsande schwankt zwischen 1,2–1,5 *m*, die Mächtigkeit des über diesen Schichten lagernden Abraums von Sand und Ton zwischen 4,5–6 *m*. Der mittlere Gehalt der bauwürdigen Sande beträgt etwa 1%; ausnahmsweise steigt er, wie zu Sajak und Kinta in Perak, auf 20%. Der Zinnbergbau in den Malayenstaaten, der weit über 100 Jahre alt ist, dürfte heute wohl immer noch als der größte der Welt betrachtet werden. Die wichtigsten Gewinnungsstätten befinden sich in alluvialen Schichten, welche in den Tälern liegen, die in die zinnführenden Granite einschneiden. Der Abbau erfolgt entweder als Tagbau oder als eine Art Duckelbau. In den Tagbauen sind allein über 150 000 Chinesen, sog. Zinnkulis, tätig. Gearbeitet wird fast überall nach modernen europäischen Tiefbaumethoden, wobei sich die Betriebskosten auf 25% des Erlöses an Zinn belaufen. Das Fördergut wird aus den Tagbauen auf schiefe Ebenen gefördert und in kreisförmigen Tanks gewaschen. Der überfließende Schlamm wird beim Überfließen über Riffelbretter, die den Zinnstein festhalten, angereichert. Geringe Erzmengen finden sich in Quarzkieseln, die in den Tanks zurückbleiben und vor der Weiterverarbeitung zerkleinert werden. 90% des Erzes werden jedoch auf Riffelbrettern gewonnen. Das reine

Erz wird in einem gelochten Zylinder, in dessen Innern sich ein kegelförmiger Ofen befindet, getrocknet. Etwa vorhandenes Wolfram wird durch gewöhnliche Hufeisenmagnete entfernt.

Die Zinnerzseifen Australiens wurden 1853 durch CLARKE entdeckt. Sie liegen auf dem australischen Festlande hauptsächlich in Neusüdwales, nahe der Grenze an Queensland. Nach BECK stammt das Seifenzinn hier aus Granitmassen, die von zahlreichen Zinnerzgängen durchtrümmert werden. Die wichtigsten Vorkommen sind die von Bendemeer, Watsons Creek, Stanthoope, Copes Creek und Vegetable Creek. Ein ganz hervorragendes Zinnseifenvorkommen in Australien bildet das Vorkommen im Nordwesten von Tasmanien, am Mount Bischoff. Dieser in der Hauptsache aus paläozoischen Tonschiefern bestehende Berg wird von zahlreichen zinnsteinreichen Quarzporphyrgängen durchzogen, zu denen im Norden und Westen Gänge der Zinnerzformation und taube Quarzgänge hinzutreten. Wichtig für die Zinngewinnung sind aber weder die zinnsteinreichen Quarzporphyre noch die Gänge der Zinnerzformation; hierfür kommen in der Hauptsache die aus diesen durch Verwitterung entstandenen äußerst zinnreichen eluvialen Schuttmassen in Frage, von denen vor allem die Lagerstätten von Wightface am Südabhang des Berges, von Slaughter Face Yard am oberen Teil des Berges und Brown Face am Ostabhang des Berges bemerkenswert sind.

In Mexiko sind Zinnerzseifen bei Tepezola im Staate Aguas Colientes bekannt. Der Zinnstein kommt hier in nierenförmigen Massen von konzentrisch schaliger Struktur vor.

Südafrika besitzt Zinnseifen im Swazieland und im Kongostaat. Im Swazieland, im Gebiet von Embaban, wird der Zinnstein zusammen mit Korund, Monazit und Magnetit in dem Schwemmland der Täler gefunden. (Nach MOLENGRAAF, Annual Report of the State Geologist of the S. A. Republic.)

Im Kongostaat unterscheidet man nach F. BEHREND (Ztschr. prakt. Geol. **1919**, Heft 2) 2 Arten von Seifenvorkommen: 1. eluviale Seifen in der Umgebung der bereits erwähnten Zinngänge; 2. alluviale Seifen, die von Wasserläufen umlagert sind. Die größten Vorkommen eluvialer Seifen liegen in Mittelkatanga. Es sind in der Hauptsache die Vorkommen von Muika, südlich von Kiumbi am Luvua und die Lagerstätten der Biaberge. Die Lagerstätte Muika liegt in einem Gebiet aus dunklen Quarziten, Glimmerschiefern und Gneisen. Die Gänge bestehen durchgängig aus Pegmatit, selten aus Granit. Die Erzführung selbst ist arm, 0,2–0,5%; nur in ausgesuchten Teilen steigt sie bis zu 1%. Besonders zu bemerken ist hierbei, daß die Greisenzonen reicher sind als die inneren Teile der Pegmatitlinsen. Aus diesem Grunde hat man hier den Abbau der Gänge nicht vorgenommen, sondern nur die Seifen dazu bestimmt. Der Gehalt der abbauwürdigen Seifen an Zinnstein beträgt 0,05–0,07%.

Die Biaberge setzen sich aus zahlreichen kleineren und mehreren größeren Granitgängen zusammen, die sich in einem ausgedehnten Massiv von Glimmerschiefer, Phylliten und Quarziten befinden. Die teilweise bis zu 1400 *m* langen Gänge bilden im Ausstreichen die eluvialen Seifen, deren mittlere Mächtigkeit 60 *cm* und deren Gehalt an Zinnerz etwa 1% beträgt. Die alluvialen Zinnseifen liegen an der Ostseite des Lualaba und ziehen sich diesen Fluß hinab bis zum Luvua. Über ihren Gehalt an Zinnerz sind genauere Daten nicht bekannt. Weitere Zinnseifen liegen noch am Nordwestrand der Kibaraberge, am Nordrand des Kebabasees sowie östlich Kebambera am Luema und bei Zolia am Liura.

Analytisches. Die Bestimmung des Zinns erfolgt auf trockenem Wege, auf nassem Wege oder durch Elektrolyse.

Vor Eingehen auf die verschiedenen Bestimmungsmethoden ist folgendes über das Verhalten des Zinns bei der Analyse zu bemerken. Die Verbindungen des 4wertigen Zinns, die Stanniverbindungen, mit denen wir es bei der Analyse fast durchweg zu tun haben, kommen in 2 Modifikationen vor, den α- und den β-Verbindungen. Die in der Analyse wohl am häufigsten auftretende Form ist die der β-Zinnsäure oder Metazinnsäure, die beim Lösen des metallischen Zinns, der Zinnlegierungen oder des Sulfats in *konz.* Salpetersäure als unlöslicher weißer Rückstand hinterbleibt. Die wichtigsten Unterschiede beider Säuren sind folgende: α-Zinnsäure ist in Salpetersäure löslich. Sie geht beim Erhitzen hierin in unlösliche β-Zinnsäure über, Schwefelsäure bewirkt dasselbe. α-Zinnsäure ist in Salzsäure leicht löslich, β-Zinnsäure löst sich beim Kochen mit Salzsäure nicht, nimmt aber von ihr auf und löst sich nach Entfernung des Salzsäureüberschusses in Wasser zu einer klaren Lösung von Metazinnchlorid. Kali- und Natronlauge lösen beide Modifikationen auf, Metazinnsäure aber nur in frisch bereitetem Zustande. Aus der Lösung der Metazinnsäure fällt ein Überschuß an Natronlauge unlösliches Natriummetastannat, während durch einen Überschuß an Kalilauge schwerlösliches, in Wasser aber wieder lösliches Kaliummetastannat gefällt wird. Als Hauptlösungsmittel kommt hiernach für die Analyse des Zinns Salzsäure in Frage, bei Legierungen, wie Bronze, aber Salpetersäure.

1. Hüttenmännische Proben. *Bestimmung des Zinns in Erzen und Schlacken.* Bevor man die Zinnerze der eigentlichen Probe unterzieht, werden die rohen Erze zur Entfernung der Hauptmengen erdiger Gangarten und der metallischen Verunreinigungen einer Konzentration und Reinigung unterworfen. Die Entfernung der erdigen Gangarten erfolgt durch Abschlämmen oder Sichern. Dieses Verfahren wendet man nach SCHIFFNER an bei ganz armen Zinnzwittern und den zinnführenden Graniten Cornwalls, deren Zinngehalt höchstens 0,2–0,5% beträgt. Das feingepulverte Erz behandelt man in Mengen von 50–100 *g* in einer Porzellanschale mit fließendem Wasser. Die leichte Gangart wird hierbei über den Rand gespült, der schwere Zinnstein mit wenig Gangart bleibt zurück. Das so erhaltene Konzentrat wird der trockenen Probe unterworfen. Die Entfernung der metallischen Verunreinigungen erfolgt unter Zuhilfenahme des nassen Weges. 5–10 *g* Roherz werden zunächst allein, dann mit Kohlenstaub zwecks Zersetzung sich bildender Sulfate und Arseniate geröstet und dann mit starker Salzsäure oder Königswasser unter Erhitzen so lange verschiedene Male unter Abschüttung der entstehenden Lösung behandelt, bis diese nicht mehr gelb wird. Die metallischen Verunreinigungen, wie Eisen, Wismut, Zink, Molybdän, gehen in Lösung. Enthielt das Erz auch

Wolfram, so bleibt dieses im Erz zurück, ebenso Spuren von Molybdän. Beide entfernt man durch Übergießen des Rückstandes mit Ammoniak. Man filtriert alsdann alle Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser gut aus, verascht das getrocknete Filter und unterwirft die erhaltene *konz.* Rückstands-Erzmenge der trockenen Probe.

Bei der trockenen Probe unterscheidet man: 1. die cornische Probe, 2. die deutsche Probe, 3. die Cyankaliumprobe nach LEVOL.

Die cornische Probe wird, da sie zu ungenaue Ergebnisse liefert, nicht mehr angeführt. Sie besteht in einem Schmelzen des Erzes mit Flußspat, Borax und Kohle.

Die deutsche Probe. Sie ist nach SCHIFFNER erst genau bei hohen Zinngehalten und nur anwendbar für Erze mit über 15% Zinn und ohne Anwesenheit von Metallmineralien. Man mengt 5 *g* Erz innig mit 0,5 *g* Holzkohlenstaub in einem Tontiegel und glüht bei Bedeckung des Tiegels 10–15′ in einem Muffelofen zwecks Überführung des SnO_2 in eine niedrigere Oxydationsstufe. Alsdann bringt man diese Beschickung in einen Tontiegel und bedeckt sie mit 15–25 *g* eines Flußmittels, bestehend aus 3 Tl. Pottasche, 1 Tl. Mehl und 0,15–0,25 *g* Borax. Über diese Mischung bringt man eine Kochsalzdecke und auf diese einen Kohlewürfel. Die ganze Beschickung wird jetzt in einem Muffel- oder Windofen auf 1200° erhitzt. Nach dem Verschwinden der aus dem Tiegel ausbrennenden Flamme läßt man die Probe noch 45–60′ im Ofen, schwenkt den Tiegel vorsichtig hin und her zwecks Zusammenbringung der Zinnkörner und läßt ganz erkalten.

Für die Untersuchung ganz armer Zinnerze hat CL. WINKLER die sog. Bronzeprobe als Abänderung der deutschen Probe eingeführt. Man setzt hiernach bei dem reduzierenden Schmelzen des Erzes eine bestimmte Menge Kupferoxyd (auf 5 *g* Erz bis zu 5 *g* CuO) zu, wiegt die entstandene Kupfer-Zinn-Legierung und zieht entweder das dem verwendeten Kupferoxyd entsprechende Kupfergewicht ab, oder man löst die Bronze in Salpetersäure und bestimmt Zinn als SnO_2.

Die Cyankaliumprobe nach LEVOL. Diese Probe ist anwendbar für alle Erze mit einem Gehalt von etwa 45% *Sn* und darüber, solange der Gehalt an SiO_2 nicht besonders hoch ist. Sie kann wohl als die genaueste und bequemste Probe bezeichnet werden. Zur Ausführung bringt man den Rückstand von 20 *g* einer wie oben behandelten abgerösteten Erzmenge in einen BATTERSEA-Tiegel, in welchem sich bereits ein Gemenge von 75 *g* gepulvertem vorgetrocknetem Cyankalium und 1,25 *g* Holzkohlenpulver befinden, rührt gut durch und bedeckt das Gemisch mit weiteren 50 *g* Cyankalium. Der Tiegel wird in einen gut vorgewärmten (1100–1200°) PERROTschen Gasofen oder sonstigen Windofen gestellt und der Inhalt bei kleiner Flamme niedergeschmolzen; nach dem Niederschmelzen wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen, 15–18′ bei voller Flamme erhitzt und dann aus dem Ofen herausgenommen. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wird er mit Wasser ausgelaugt, der Metallkönig herausgebracht und durch Hämmern und Waschen von der Schlacke befreit. Der Tiegel wird zerschlagen und auf etwa an den Wandungen haftende Metallkörner untersucht. Der Regulus muß glatte Oberfläche haben und darf keine Auswüchse zeigen; andernfalls muß die Probe wiederholt werden. Nach dem Trocknen und Reinigen wird der Metallkönig gewogen.

Zur Untersuchung der Zinnerze auf nassem Wege gibt NISSENSON folgende Methode an: Nach Behandlung der Erze in der vor Beschreibung der trockenen Probe angeführten Weise bringt man den trockenen Rückstand, gemengt mit der 8–10fachen Menge Ätzkali, in einen Nickel- oder Eisentiegel und schmilzt etwa $^1/_2{}^h$ lang bis zum ruhigen Fluß. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit heißem Wasser aus und übersättigt die Lösung stark mit Salzsäure. Alles geht in Lösung bis auf Kieselsäure, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird zu einem Liter aufgefüllt. 100 cm^3 werden abpipettiert und Kupfer und Antimon, falls sie im Erz zugegen sind, in einer Porzellanschale mit Eisen gefällt. Alsdann filtriert man die Lösung durch Asbestwolle in einen ERLENMEYER-Kolben und fällt das Zinn durch metallisches Zink. Nachdem alles Zink in Lösung gegangen ist, wird bei hinreichender Menge von Säure das Zinn wieder in Lösung gehen. Um es vollständig als Chlorür in Lösung zu bekommen und Oxydation zu vermeiden, setzt man einen doppeltdurchbohrten Stopfen auf den Erlenmeyer und leitet Kohlendioxyd ein. Ist die Lösung beendet, dann wird das Zinn nach Zugabe von etwa 200 cm^3 Salzsäure mit einer Eisenchloridlösung titriert. Als Indicator dient eine Jodkalium- und eine Stärkelösung. Für die Bereitung der Lösungen gelten nach E. VIKTOR folgende Vorschriften:

Man löst 10 *g* Kaliumjodid in 10 cm^3 Wasser und gibt diese Lösung zu 10 *g* Jodwasserstoffsäure (1,5 *spez. Gew.*), der man 3,5 *g* Kupferjodür zugemengt hat. Der Indicator muß vor der Anwendung einige Tage stehen. Zur Erhöhung der Haltbarkeit setzt man einige Stückchen metallisches Kupfer zu. Die Stärkelösung wird aus löslicher Stärke unter Zusatz von etwas Salicylsäure bereitet. Zur Bereitung der Eisenlösung nimmt man 275 *g* sublimiertes oder krystallisiertes Eisenchlorid, das man mit Hilfe von 250 cm^3 *konz.* Salzsäure in 9750 cm^3 Wasser löst. Die Lösung wird auf reines Zinn eingestellt, u. zw. so, daß 1 cm^3 der Lösung 0,01 *g* Zinn entspricht.

Bestimmung des Zinns in Schlacken. Man zerkleinert die Schlacken bis auf Mehlfeinheit und sucht darin enthaltene Zinnkörner mit der Pipette aus. Das Mehl schmilzt man mit der 8–10fachen Menge Kaliumbisulfat in einem Porzellantiegel, kühlt ab, löst in heißem Wasser, filtriert, wäscht mit Ammoniak zwecks Lösung von Wolframsäure, dann mit Wasser aus, verascht das Filter und probiert nach der deutschen oder LEVOL-Probe.

Bestimmung in Zinnaschen. Man erhitzt etwa 200 *g* in einem Löffel über einer Flamme und gießt das geschmolzene Zinn ab, den Rückstand auf ein feines Sieb. Das nicht durchfallende grobe Material erhitzt man nochmals und wiederholt die Operation so lange, bis eine Trennung von Metall und durchgesiebten Teilen erfolgt ist. Von Metall und Pulver bringt man 20 *g* im gegebenen Verhältnis in einen hessischen Tiegel und schmilzt mit Cyankalium. Den hierdurch erhaltenen Regulus löst man je nach Menge ganz oder teilweise in Salzsäure und Kaliumchlorat, füllt die Lösung auf 1 *l* auf, reduziert 100 cm^3 und titriert das Zinn.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung des Zinns. Das Zinn wird gewichtsanalytisch nur als Oxyd gewogen. In diese Form wird es gebracht 1. durch Glühen der durch Oxydation des Metalls oder

seiner Legierungen mittels Salpetersäure erhaltenen Metazinnsäure; 2. durch Glühen der aus Zinnoxydlösungen mittels Natriumsulfats oder Ammoniumnitrats gefällten α- oder β-Zinnsäure. Die erste der angeführten Methoden wird am häufigsten angewandt bei der Bestimmung des metallischen Zinns und seiner Legierungen. Das hierbei erhaltene Zinnoxyd ist jedoch nie rein; es enthält stets wägbare Mengen der im Zinn oder seinen Legierungen enthaltenen anderen Metalle.

Bei Anwendung der zweiten Methode kann das Zinnoxyd in beiden Modifikationen in der Lösung enthalten sein. Ist es als α-Zinnsäure vorhanden, so neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak bis zu einem geringen Säureüberschuß. Aldann verdünnt man stark mit Wasser und fügt eine kaltgesättigte Lösung von Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat hinzu und kocht. Die ausgeschiedene α Zinnsäure wird zuerst durch Dekantieren, dann gut mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Beim Auswaschen ist hauptsächlich darauf zu achten, daß alles Chlor entfernt wird, um Verluste durch Verflüchtigung beim Glühen zu vermeiden. Enthält die Lösung das Zinn in der der β-Zinnsäure entsprechenden Modifikation, dann fällt man, ohne vorher eine Neutralisation der Lösung vorzunehmen, also in *konz.* Lösung. Die Behandlung des Niederschlags ist die gleiche. Die Methode ist ebenso wie die folgende wegen des umständlichen Auswaschens der Zinnsäure nur da zu empfehlen, wo eine direkte Oxydation mit Salpetersäure nicht möglich ist.

Die Fällung des Zinns als Sulfür oder Sulfid erfolgt in schwach sauer verdünnter Lösung durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag läßt man vor dem Filtrieren so lange in der Wärme absitzen, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr wahrzunehmen ist. Beim Auswaschen des voluminösen Niederschlags setzt man dem Waschwasser eine geringe Menge einer schwach essigsauren Lösung von Ammoniumacetat zu, da sonst der Niederschlag trübe durchs Filter geht. Nach dem Trocknen des Niederschlags verascht man das Filter zunächst allein im Tiegel unter Befeuchtung mit Salpetersäure, und nach dem Verdampfen bringt man den Niederschlag in den Tiegel, den man jetzt erst langsam bei aufgelegtem Deckel, dann offen bis zur Gewichtskonstanz glüht. Auch diese Art der Bestimmung vermeidet man des umständlichen Auswaschens wegen, wo man kann.

3. **Elektrolytische Bestimmung des Zinns.** Nach den Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhüttenleute und Bergleute hat sich in der Praxis die elektrolytische Zinnbestimmung aus salz-oxalsaurer Lösung am besten bewährt. Beim Einhalten nachfolgender Bedingungen verläuft diese Bestimmung sicher und genau:

Die Drahtnetzelektrode muß vollständig in den Elektrolyten eingetaucht sein. *Vol.* 250–280 cm^3, 25 *g* Oxalsäure, 20 cm^3 *HCl* (1 : 1) für einen Zinngehalt bis etwa 300 *mg*. Bei höherem Zinngehalt muß auch der *HCl*-Gehalt erhöht werden, um das *Sn* in Lösung zu halten, so daß man bei 1 *g Sn* mit 60 cm^3 *HCl* (1 : 1) auskommt. Die Oxalsäuremenge darf nicht wesentlich erhöht werden. Die Elektrolyse setzt man heiß, bei etwa 80°, an und elektrolysiert über Nacht mit 0,3–0,4 *Amp.* Geht man mit der Stromstärke auf etwa 0,7 *Amp.*, so fällt das *Sn* bei Mengen von 400 *mg* aufwärts nicht mehr festhaftend, sondern krystallin aus, was zu mechanischen Verlusten führt. Zum Schluß der Elektrolyse kann man die Stromdichte auf 1 *Amp.* und mehr erhöhen. Nach beendeter Elektrolyse taucht man die Elektroden ohne Stromunterbrechung in ein Glas mit heißem destillierten Wasser u. zw. so, daß der ganze Zinniederschlag gut bedeckt ist. Dann läßt man die Elektrolyse noch etwa, 10′ weitergehen, andernfalls hat man im Waschwasser noch merkliche Mengen *Sn*; Spuren sind immer nachzuweisen. Das Drahtnetz wird nach Abnahme in einem zweiten Glas mit heißem Wasser nachgespült, in Alkohol getaucht und bei etwa 80° getrocknet und gewogen.

Liegt das Zinn in der Form von Sulfid vor, dann löst man es nach CLASSEN in der gerade erforderlichen Menge von ammoniakfreiem Schwefelammonium, verdünnt auf etwa 150 cm^3 und elektrolysiert die auf 50–60° erwärmte Lösung mit einer Stromdichte von 1–2 *Amp.* bei 3,5–4 *V* Elektrodenspannung. 0,3–0,4 *g* Zinn werden in 1^h gefällt.

Literatur: C. SCHIFFNER, Einführung in die Probierkunde. Halle 1921. – NISSENSON und POHL, Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker. Halle 1907. – Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. I. Teil. Berlin 1924. Selbstverlag des Vereins.

Gewinnungsweise des Zinns. Die Gewinnung des Zinns aus Erzen erfolgt durch Reduktion und Reinigen des Metalls durch Umschmelzen. Infolge des vielfach niedrigen Zinngehalts werden die Zinnerze vor ihrer eigentlichen Verhüttung zwecks Anreicherung an Zinn und Entfernung aller beim Schmelzen der Erze schädlichen Beimengungen je nach der Natur des Erzes verschiedenen Aufbereitungsverfahren unterworfen. Diese Verfahren bestehen entweder in einer rein mechanischen Aufbereitung oder in einer solchen mit nachfolgender chemischer Aufbereitung. Eine mechanische Aufbereitung findet bei den verhältnismäßig reinen Erzen durch Ausnutzung des hohen *spez. Gew.* des Zinnsteins statt, das es ermöglicht, den Zinnstein von Quarz, Silicaten und den meisten Metalloxyden mit den primitivsten Hilfsmitteln der Aufbereitung zu trennen. Hierbei findet, falls das Erz stark mit Quarz oder quarzigen Gebirgsadern gemengt ist, höchstens noch ein Mürbebrennen des Erzes vor der eigentlichen Aufbereitung statt, um den Quarz lockerer und dadurch für die Aufbereitung besser geeignet zu machen.

Aufbereitung der Erze. Über mechanische Erzaufbereitung chinesischer Zinnerze berichtet FRAULOB in *Metall u. Erz* **1915**, 481. Das Erz, ein mit Braun-

und Roteisenstein und Kalksteinknollen durchsetzter Zinnstein, wird in der Nähe des Schachtes auf Halden gestürzt und nach Abtrocknung mit Holzschlägeln zerkleinert; Kalkstein- und Eisenknollen werden entfernt, und das Erz wird dann einer primitiven Aufbereitung durch Schlämmen und Durchrühren mit einem Rechen unterworfen. Die erzhaltige Trübe wird in kleinen, mit fettem Ton ziemlich undurchlässig gemachten Teichen gesammelt, während die leichtere Bergetrübe abläuft. Aus den Sammelteichen wird die Erztrübe dann auf kleinere, aus Backsteinen erbaute geeignete Herde gebracht und mit der Hand weiter aufbereitet, indem am oberen Ende die Erztrübe langsam aus einer Vertiefung durch Herbeiziehen mit einer von der linken Hand dirigierten Holzkrücke auf den Herd gezogen wird. Gleichzeitig wird mit einem hohlen Bambusrohr, welches in der rechten Hand gehalten wird, Wasser aus dem am unteren Ende befindlichen Bassin auf den Herd gespritzt. So werden die leichteren Berge vom Herd abgewaschen und fließen ab, während die reicheren schwereren Produkte am unteren Herd sich ansammeln. Diese so mehrmals vorgewaschenen Konzentrate enthalten 20—30% *Sn*; sie werden auf gleichen Herden weiter konzentriert, bis sie mindestens auf 50—70% *Sn* angereichert sind. Minderwertige Erze, die zusammen mit Cerussit auch vorkommen, werden nach einer Anreicherung auf 30% *Sn* und 20% *Pb* auf bleireiches Zinn direkt verarbeitet.

Bei der zweiten Art der Aufbereitung, der mechanisch-chemischen, liegen die Verhältnisse komplizierter. Dieser werden alle Zinnerze unterworfen, die durch Sulfide, Arsenide und Wolframate verunreinigt sind. Diese Erze werden nach vorangegangener mechanischer Aufbereitung einer oxydierenden Röstung unterworfen. Bei dieser Röstung gehen schweflige Säure und arsenige Säure fort; Eisen und Kupfer bleiben als Oxyde oder Sulfate, Wismut als Oxyd zurück, während Zinnstein und Wolfram unverändert bleiben. Diese Röstarbeit führt man in Cornwall in Öfen mit drehbarem Herd nach BRUNTON oder in AYLANDS Drehrohröfen aus. In Deutschland, bei Tostedt in der Nähe von Hamburg, verwendet man Fortschauflungsöfen mit 2 oder 4 Herden. Über die hier gebräuchliche Arbeitsweise schreibt H. SCHÜPHAUS (*Metallurgie* **1910**, 540) folgendes:

Die Erze werden zunächst in einer Kugelmühle gemahlen und alsdann den erwähnten Röstöfen zugeführt. Je nach Schwefelgehalt des Erzes dauert das Abrösten $10-20^h$ für je 1000 *kg* Röstgut. Zwecks schnellerer Durchführung der Röstung wird das Röstgut von Zeit zu Zeit tüchtig durchgekrählt, gewendet und allmählich der Austragöffnung des Ofens zugeführt. Die Röstdauer beträgt je nach dem Gehalt an *S* $1-2^1/_2{}^h$ je 100 *kg*.

Die Beurteilung des Schwefelgehalts erfolgt durch die cornische Zinnprobe. Der bei dieser Probe gewonnene Metallkönig wird unter Zusatz von Blei nochmals geschmolzen und in Stangen gegossen. Die Reinheit des Zinns ist aus den oberflächlichen Einsenkungen und dem krystallinischen Gebilde zu erkennen; je größer beide, desto unreiner ist das Zinn.

An die Röstung schließt sich alsdann, vornehmlich bei den englischen und sächsischen Erzen, ein Verwaschen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zwecks Trennung des unlöslichen Zinnsteins von Kupfer, Wismut und ev. Eisen.

Zwecks vollständiger Entfernung des Antimons haben die ZINNWERKE WILHELMSBURG ein Verfahren ausgearbeitet (*D. R. P.* 472 515), nach dem es gelingt, das Antimon dadurch in lösliche Form zu bringen, daß man während der Laugung ein Reduktionsmittel zusetzt und mit Salzsäure auslaugt. Als Reduktionsmittel eignen sich Salze der niedrigen Oxydationsstufen solcher Metalle, die mehrere Wertigkeiten besitzen, also z. B. $FeSO_4$ oder $FeCl_2$; ihre Wirkung besteht in der Überführung des unlöslichen Sb_2O_4 in lösliches Sb_2O_3. Ist das auszulaugende Erz frei von größeren Mengen Eisen als Sulfid oder Arsenid und liegt Zinn auch nicht als SnS vor, dann kann auf vorhergehende oxydierende oder chlorierende Röstung verzichtet werden. Der Laugeprozeß wird bei den ZINNWERKEN WILHELMSBURG in einer dreh-

baren Kugel, die gummiert und säurefest ausgekleidet ist, vorgenommen. Die Laugen samt den gelaugten Erzen kommen auf Steinnutschen. Sie werden zementiert, wenn sie Metalle, wie Kupfer, Blei, Antimon und Silber, enthalten. Enthalten sie Wismut, so wird dieses durch starkes Verdünnen mit Wasser als Wismutoxychlorid ausgefällt. Das Zementieren geschieht durch Eisen. Das gelaugte und gut mit Wasser gewaschene Erz wird zur Verhüttung in einen Flammofen gebracht (TAFEL, Lehrbuch d. Metallhüttenkunde, 1929; GOLDMANN, *Metall u. Erz* **1929**, 2).

Die Entfernung der Wolframate ist erforderlich, weil der dem Erz beigemengte Wolframit, $FeWoO_4$, die Verschlackung des Zinns bei der späteren Verhüttung in unangenehmer Weise fördert. Nach BORCHERS genügen schon einige wenige Prozente Wolframat, um wesentliche Mengen Zinn nicht nur beim Erzschmelzen in die Schlacke überzuführen, sondern auch bei den folgenden Schlackenschmelzen an der Reduktion zu verhindern. Zwecks Entfernung des Wolframs unterwirft man die Zinnerze nach genügender Zerkleinerung einem oxydierenden Rösten unter Zusatz von so viel Soda, daß alles Wolfram nach der Gleichung $2\,FeWO_4 + O + 2\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2\,CO_2$ in Natriumwolframat übergehen kann. Das heiße Röstgut wird, wie es aus dem Ofen kommt, in Wasser oder Nachwaschwasser von früheren Laugen gebracht. Durch das Abschrecken lockern sich zu stark gesinterte Teile des Röstguts, und die Lösung des Wolframats wird vollkommen. Der von Wolfram befreite Rückstand läßt sich alsdann ohne Schwierigkeit auf Zinn verschmelzen.

Über Aufbereitung von Zinnerzen der Geevor Tin Mine in Cornwall berichtet M. GREGORY ausführlich in Mining Mag., Mai 1925; s. auch *Metall u. Erz* **1925**, 488. Über die Aufbereitung bolivianischer Zinnerze gibt AHLFELD ausführliche Mitteilungen in *Metall u. Erz* **1929**, 352 f.

Verarbeitung der aufbereiteten Erze. Bei den Arbeiten zur Gewinnung des Zinns unterscheidet man das Schmelzen auf Rohzinn — die Rohzinnarbeit — und daran anschließend die Raffination des Rohzinns.

Rohzinnarbeit.

Die Zinngewinnung aus dem nach den oben beschriebenen Verfahren angereicherten Zinnstein ist verhältnismäßig einfacher Art. Sie besteht der Natur des Gesteins zufolge, das stets das Zinn als Oxyd enthält, in der Hauptsache in einem reduzierenden Schmelzen in Schacht- oder Flammöfen und einem sich hieran anschließenden Schlackenschmelzen.

I. Reduzierendes Verschmelzen. Das reduzierende Verschmelzen durch Kohle scheint auf den ersten Blick nach der Gleichung $SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$ eine außerordentlich einfache chemische Reaktion darzustellen. Praktisch treten jedoch nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten auf, die einer kurzen Erläuterung bedürfen. Der *Schmelzp.* des Zinns liegt bei 232°, die Reduktionstemperatur des Zinnoxyds jedoch erst bei 1000—1100°. Bei dieser verhältnismäßig hohen Reduktionstemperatur werden nun einerseits leicht Fremdmetalle, die bei den Aufbereitungsarbeiten nicht ganz zu entfernen waren, mitreduziert und verunreinigen dadurch das Zinn; andererseits bedingt die hohe Temperatur auch eine Verflüchtigung des Metalls. Zu dieser Neigung des Zinns, mit seinen Reaktionsgasen bei den hohen Temperaturen zu verdampfen, kommt hinzu, daß es bei dieser Temperatur eine sehr hohe Lösungstension besitzt; es verschlackt sehr leicht, besonders da das Zinnoxyd sowohl als Base wirkt und Zinnsilicat bildet, als auch als Säure mit Basen reagiert, Stannate bildet. Auf diese Verhältnisse ist bei der Reduktionsarbeit vor allem Rücksicht zu nehmen, und nach der Zusammensetzung des jeweilig vorliegenden Erzes ist als Reduktionsofen der Schachtofen oder der Flammofen zu wählen. Neuerdings wird auch der elektrische Ofen in Vorschlag gebracht. Nach BORCHERS soll dieser vor allem da Anwendung finden, wo wenig reine Erze, soweit man beim Zinnschmelzen überhaupt von solchen sprechen kann, in Frage kommen.

1. Schachtofenbetrieb. Der Schachtofenbetrieb, die älteste Reduktionsschmelzarbeit im Zinnbetrieb, findet Anwendung in den chinesischen und malayischen Zinnerzdistrikten, in Bolivien, Sachsen und Böhmen. Er ist in der Hauptsache anwendbar, wenn möglichst reine Erze von stückiger Beschaffenheit und reines Brennmaterial vorliegen.

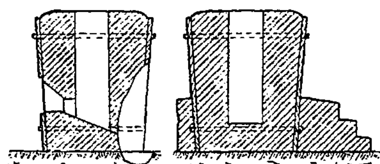


Abb. 244. Alter chinesischer Zinnschmelzofen nach SCHNABEL.

Die zur Anwendung kommenden Schachtöfen dürfen mit Rücksicht auf die hohe Reduktionstemperatur der Zinnerze und zur Vermeidung der Reduktion fremder Metalloxyde nur geringe Höhe, bis zu 3 *m*, besitzen bei einem größten Durchmesser von 1 *m* in der Länge. Man stellt die Öfen meist als Spuröfen zu, einmal um das reduzierte Zinn möglichst schnell dem oxydierenden Einfluß der Gebläseluft zu entziehen, dann aber auch, um das Absetzen von Ofensauen auf der Ofensohle zu verhindern. Das Verschmelzen der Erze in diesen Schachtöfen erfolgt teils ganz ohne verschlackende Zuschläge, teils unter Zusatz von 25—50% Schlacken aus dem eigenen Betrieb. Die ältesten derart niedrigen Schachtöfen, die sog. chinesischen Öfen, sind noch heute auf der malayischen Halbinsel in Betrieb. Sie werden hier in primitivster Weise sowohl als Zug- als auch als Gebläseschachtöfen ausgebildet.

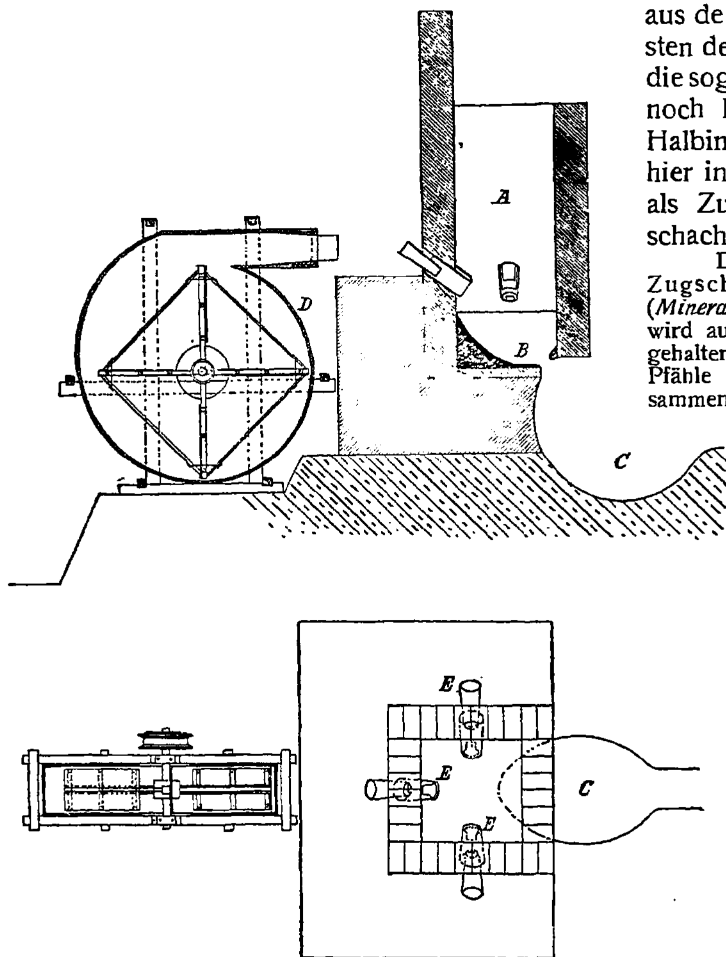


Abb. 245. Vlanderen-Ofen nach SCHNABEL. *A* Schacht; *B* offenes Auge; *C* Spurtiegel; *D* Zentrifugalventilator; *E* Windformen.

Die Einrichtung eines solchen Zugschachtofens beschreibt H. LOUIS (*Mineral Industry* 1896, 545). Der Ofen wird aus durch Holzpfähle zusammengehaltenem Chinaton hergestellt. Die Pfähle werden durch Baststreifen zusammengehalten. Der Luftzutritt erfolgt durch 2 Rohre aus feuerfestem Ton von je 3 Zoll Durchmesser, die in eine an der Hinterwand des Ofens befindliche Öffnung eingeführt werden und zur Regelung des jeweiligen Luftbedarfs mehr oder weniger stark verstopft werden. Die Beschickung eines solchen Ofens darf nur aus reinstem Erz und dichter Holzkohle bestehen. Die primitive Konstruktion ist aus Abb. 244 zu ersehen. Die Leistung des Ofens soll in 24^{h} 700 *kg* Metall betragen. Der Verbrauch an Holzkohle ist gleich dem Gewicht des verschmolzenen Erzes. Zur Bedienung des Ofens sind 2—3 Mann erforderlich. Der Zinngehalt der Schlacken soll bis zu 30% betragen.

Zur Herstellung des Gebläseschachtofens werden 2,5 *m* lange Bambusrohre derart dicht nebeneinander in den Boden gerammt, daß sie einen umgekehrten abgestumpften Kegel von 2 *m* Höhe, 1,5 *m* oberem und 1 *m* unterem Durchmesser bilden. Lange Baststreifen halten das Ganze zusammen. Den Hohlraum des Kegels stampft man mit Ton aus und höhlt in diesem Tonblock nun den eigentlichen Schachtraum aus, der 1,5 *m* hoch ist und oben und unten je 45 *cm* Durchmesser hat. 10 *cm* über dem Boden schneidet man eine Öffnung zur Einführung der Winddüse eines chinesi-

schen Kastengebläses ein. An der Vorderseite bringt man das Stichloch an, sowie am Boden eine tiegelartige Vertiefung. Die Inbetriebsetzung des Ofens erfolgt derart, daß man den allmählich trocken gewordenen Ofen zunächst mit einem Holzfeuer anwärmt, dann Holzkohle zugibt und darauf Erz und so abwechselnd Holzkohle und Erz in dem Maße, wie die Beschickung niedergeht. In einem solchen Gebläseschachtofen werden nach LOUIS in 24h 570–760 *kg* Erz mit 270–320 *kg* Holzkohle bei einer Produktion von 360–420 *kg* Zinn verschmolzen. Das durchschnittliche Ausbringen an Zinn beträgt gegen 65% des Erzgewichts entsprechend einem Verlust von 6% Zinn bei einem Zinngehalt des Erzes von 69%.

Auf Banka und Billiton wurden die Chinesenöfen 1868 durch den Vlanderen-Ofen verdrängt. Dieser Schachtofen Abb. 245, ist ein 3förmiger Spurofen mit quadratischem Horizontalquerschnitt von 2,8 *m* Höhe. Das Mauerwerk besteht aus Ziegeln. Die Herdsohle ist nach dem offenen Auge des Ofens abfallend und mit Ton ausgestampft. Durch die Rück- und Seitenwände blasen 3 Winddüsen den von einem Ventilator erzeugten Wind in den Ofen. An der Vorwand des Ofens ist ein tiegelförmiges Loch (Spurtiegel *C*) ausgespart, in welches Metall und Schlacke während der Schmelzarbeit dauernd abfließen und woraus das geschmolzene Zinn in eiserne Formen geschöpft wird.

Die Vlanderen-Öfen setzen in 12–16h bei einem Brennstoffverbrauch von 1,5–2 *t* Holzkohle 3–4 *t* Erz durch und bringen 60–65% vom Erzgewicht als metallisches Zinn aus. Das ausgebrachte Zinn ist unreiner als das der Chinesenöfen; es enthält infolge der höheren Temperatur im Ofen größere Mengen mitreduzierter anderer Metalle des Erzes.

Die in Sachsen und Böhmen zum Reduktionsschmelzen gebrauchten Schachtöfen ähneln in ihrem Aufbau ziemlich den Vlanderen-Öfen. Auch sie besitzen äußerst geringe Höhe und Querschnitte und sind ebenfalls eher zu den Krummöfen als den Schachtöfen zu zählen. So ist in Abb. 246 ein Schachtofen dargestellt, wie er zu Altenberg (Sachsen) in Anwendung war.

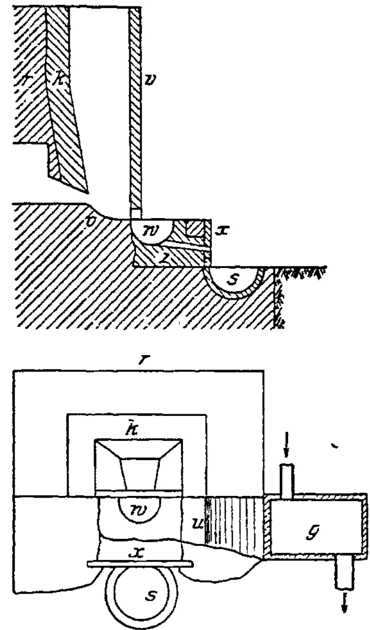


Abb. 246. Schachtofen zu Altenberg nach SCHNABEL.

Der Ofen selbst ist 2,83 *m* hoch. Er besteht aus einem aus Granit hergestellten Kernschacht *k*, der auf 3 Seiten von dem aus Granit oder Gneis bestehenden Rauhgemäuer *r* und der Vorwand *v* umschlossen ist. Die Ofensohle *o* ist eine unter 26° geneigte, mit Gestübbe überdeckte Granitplatte. Der Gebläsewind wird an der Rückwand des Ofens durch 2 Düsen eingeführt. Die geschmolzene Beschickung tritt dauernd durch das offene Auge des Ofens in einen Vortiegel *w*, in dem sich Zinn und Schlacke scheiden. Das Zinn wird in Zeiträumen von 8–12h durch den Stichkanal *z* mit Eisenplatte *x* in den Stechherd *s* abgestochen. Die Schlacke läuft über die Eisenplatte *u* in das zweite Gefäß *g*. Dieses ist zwecks Abschreckung der Schlacke mit Wasser gefüllt. Durch diese Abschreckung wird die Schlacke, die mechanisch Zinn eingeschlossen enthält, für eine nachfolgende Zerkleinerung vorbereitet.

Die Öfen zu Graupen in Böhmen sind in der Ausführung dem hier beschriebenen ziemlich ähnlich.

Erzeugnisse des Schachtofenschmelzens. Als solche erhält man Rohzinn, Schlacken und Härtlinge.

Rohzinn. Es ist je nach Beschaffenheit der Erze bereits beim Austritt aus dem Ofen von so großer Reinheit, daß es keinerlei Nachbehandlung mehr bedarf. Lagen unreine Erze vor und enthält es mitreduzierte Metalle u. dgl., dann wird es raffiniert. Nach SCHNABEL hatte ein Rohzinn von den malayischen Inseln nebenstehende Zusammensetzung (I und II). III ist ein Rohzinn aus Schlaggenwald in Böhmen, das noch einer Raffination bedarf.

	I	II	III
Zinn . .	99,966%	99,80%	97,339%
Eisen . .	0,034%	0,20%	0,684%
Kupfer . .	–	–	2,726%
Schwefel .	Spuren	Spuren	Spuren
Arsen . .	–	–	–

Schlacken. Nach Untersuchungen von MATTONET in BORCHERS' Metallurgischem Institut der Technischen Hochschule zu Aachen ist für ein günstiges Ausbringen und für eine möglichst weitgehende Verschlackung aller das Zinn verunreinigenden Metalle auf eine Singulosilicat-Schlacke hinzuarbeiten. Die Schlacken enthalten gewöhnlich erhebliche Mengen metallisches Zinn mechanisch eingeschlossen. Zur Gewinnung dieses Zinns wird die Schlacke zerkleinert und durch Waschen einer Aufbereitung unterworfen. Das Zinn sondert sich hierbei als spezifisch schwerer von der Schlacke ab. Die Schlacke wird mit Holzkohle gemengt und nochmals einem reduzierenden Schmelzen unterworfen. Man erhält das sog. Schlackenzinn, das dem aus dem ersten Schmelzen gewonnenen Zinn in Reinheit jedoch um nichts nachsteht. Enthält die Schlacke nach diesem Schmelzen noch immer nennenswerte Mengen Zinn, dann wird die gleiche Operation nochmals durchgeführt. Das reduzierende Schmelzen selbst erfolgt in Schachtöfen, die gewöhnlich noch etwas niedriger sind als die Zinnerzschmelzöfen. Die hierfür in Sachsen und Böhmen in Gebrauch gewesenen Öfen, die Schlackentreiböfen, wurden als Spuröfen zugestellt.

Härtlinge. Bei längerem Verweilen des Zinns im Vortiegel scheiden sich bei eisenhaltigen Zinnerzen aus dem Zinn die sog. Zinnhärtlinge — Eisen-Zinn-Legierungen — aus. Sie besitzen krystallinisches Gefüge, sind äußerst spröde, von weißer bis grauer Farbe und verdanken ihre Entstehung der Eigenschaft des Zinns, mit Eisen in allen Verhältnissen zu äußerlich homogenen Massen zusammenzuschmelzen. SCHNABEL gibt folgende Analyse solcher Härtlinge von Altenberg i. Sa.

Zinn	30,50%	80,89%	Kupfer	–	0,99%
Eisen	61,50%	17,16%	Kohlenstoff	0,95%	0,96%
Wolfram	0,90%	–	Schlacke	3,51%	–
Arsen	1,45%	–			

Die Härtlinge werden ebenso wie aus dem Stechherd gewonnenes Zinngekrätz den reduzierenden Schlackenschmelzen zugesetzt und auf diese Art der Zinngehalt zurückgewonnen.

Schachtofenschmelzen in Mexiko. Der in Mexiko zur Verhüttung kommende Kassiterit wird als Konzentrat mit 45—65% *Sn* in kleinen Schachtöfen von 0,761 *m* Höhe und 22,85 *cm* Durchmesser auf dem Boden derart verschmolzen, daß auf einen Teil eines Gemenges von 2 Tl. 45%igem Konzentrat und 1 Tl. 65%igem Konzentrat 3 Tl. Holzkohle kommen. Wenn die Beschickung stark durchgeheizt ist, werden $^1/_8$ an Gewicht der Beschickung Härtlinge von früheren Schmelzen zugesetzt. Die Schmelzdauer beträgt etwa 16^h für eine Beschickung von 230 *kg* Konzentrate. Der Zinnverlust beträgt 10%, das erhaltene Rohzinn hat 90—96% *Sn*. Es wird nicht mehr raffiniert, sondern am Gewinnungsorte verkauft.

Schachtofenschmelzen in Kotchiu, Provinz Yünnan. Nach FRAULOB (l. c.) werden hier Zinnerzkonzentrate in Schachtöfen von etwa 1,5 *m* Höhe und 1 *m* Breite bei unterer Weite von etwa 25 *cm* niedergeschmolzen.

Der Ofen ist aus chinesischen gebrannten Backsteinen und Granitquadern hergestellt und im Innern mit einem sehr minderwertigen Ton-Schamotte-Material ausgekleidet. Der Wind wird durch ein aus einem ausgehöhlten Baumstamm bestehendes Kolbengebläse mit beiderseitigen Lederklappen erzeugt und tritt durch eine Düse, die aus weichem verwitterten Granit hergestellt ist, an der Rückseite in den Ofen. Der Ofen ist mit offener Brust versehen; Metall und Schlacke laufen ständig in einen Sumpf vor dem Ofen. Das Stichloch wird von einem Mann mittels einer dünnen Stange aus grünem Holz durch ständiges Stochern offengehalten, da die zähe und strengflüssige Schlacke leicht das Stichloch zusetzt. Die Schlacke ist infolge ihres stark basischen Charakters sehr dickfüssig; denn einen Zuschlag von saurem Material kennen die Chinesen nicht, und er ist dort auch sehr schwer zu beschaffen. Infolge dieser Zähflüssigkeit enthält die Schlacke noch große Mengen Zinn in Form von Kügelchen eingeschlossen. Sie wird öfters in den Sumpf abgezogen und in ein großes, außerhalb des Hüttenraums befindliches Wasserbassin geworfen, wo sie granuliert. Aus diesem Wasserbassin kommen die Schlacken auf einen chinesischen Kollergang, wo sie feingemahlen und die eingeschlossenen Zinnkügelchen zurückgewonnen werden. Die noch Zinn in sehr fein verteiltem Zustand enthaltenden Schlacken werden durch Aufbereitung mit der Hand angereichert und beim Erzschmelzen wieder zugesetzt. An einer Querwand des Ofens führt eine Treppe auf den Ofen, um Holzkohlen aufgeben zu können. Das Erz wird von unten aus mittels kleiner Schaufeln dazwischen aufgegeben; Erz und Holzkohle werden abwechselnd, je nachdem die Beschickung herunterschmilzt, aufgegeben.

Der Betrieb ist kontinuierlich, bis der Ofen wieder ausgebessert werden muß, d. h. mit Masse neu ausgekleidet wird, was etwa alle 9—12 Tage zu geschehen hat. In einem derartigen chinesischen Schachtofen werden im Durchschnitt in 24h 1600 *kg* Erz heruntergeschmolzen bei einem Holzkohlenverbrauch von 1800—1900 *kg*. In neuerer Zeit ist man nach FRAULOB jedoch auch bei der YÜNNAN TIN COMP. zum Flammofenbetrieb übergegangen.

2. Flammofenschmelzen. Der Flammofen ist heute in Deutschland, England und Australien der gebräuchlichste Zinnschmelzofen. Auch auf den Werken der STRAITS TRADING COMPANY auf der kleinen malayischen Insel Pulo Brani, wo sich die größten Zinnwerke der Welt befinden, hat der Flammofen den Schachtofen vollkommen verdrängt. Vor allem die Möglichkeit, Erze feinkörniger Beschaffenheit und geringerer Reinheit verschmelzen zu können, hat dem Flammofen den wesentlichsten Vorsprung vor dem Schachtofen verschafft. In älteren Lehrbüchern begegnet man heute noch vielfach der Ansicht, daß auch die Beschaffenheit des Brennmaterials — langflammige Kohle — einen Einfluß bei der Frage der Aufstellung eines Flammofens ausübt.

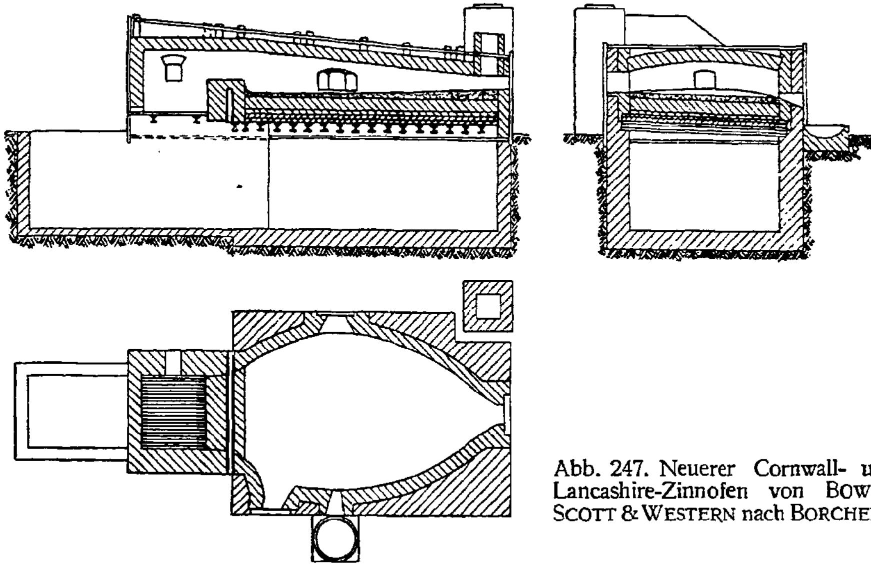


Abb. 247. Neuerer Cornwall- und Lancashire-Zinnofen von BOWES, SCOTT & WESTERN nach BORCHERS.

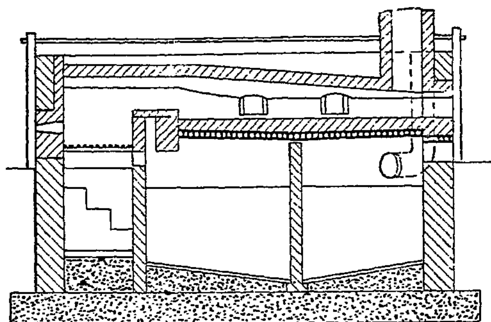
Dem ist nicht so, da man durch Anwendung der Gasfeuerung, die sich natürlich auf jeden Flammofen übertragen läßt, sich von der Beschaffenheit des Brennmaterials freimachen kann. Die Flammöfen haben je nach ihrem Alter eine Länge von 1,4—5,5 *m* bei einer Breite von 1—3,75 *m*. Die kleinen älteren Abmessungen haben in neuerer Zeit durchweg den größeren Abmessungen Platz machen müssen.

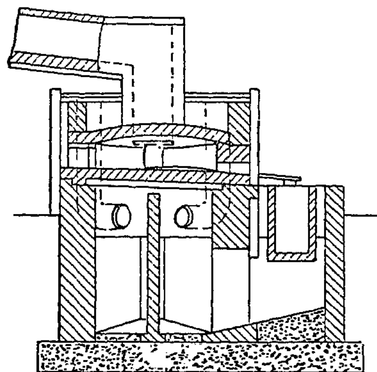
Beim Bau der Flammöfen ist vor allem darauf Rücksicht zu nehmen, daß das geschmolzene Zinn leicht durch die engsten Mauerfugen dringt. Diese Eigenschaft des flüssigen Zinns ist so ausgeprägt, daß es unmöglich ist, ein vollständiges Dichthalten des Zinnofenherdes zu erzielen. Um diesem Übelstand nun nach Möglichkeit entgegenzutreten, baut man in allen neueren Flammöfen den Herd unabhängig vom übrigen Mauerwerk auf besonderen Schienen oder Trägern derart auf, daß man unter ihm einen durch Luft gut ventilierten oder selbst mit Wasser gefüllten Hohlraum läßt. Den eigentlichen Herd mauert man nicht stärker, als zum Zusammenhalten der Wärme im Schmelzraum unbedingt nötig ist. Bei obiger Anordnung des Herdes erstarrt das durchsickernde Zinn und bildet so allmählich einen dichten Mauerblock. Es braucht hierbei nicht näher erwähnt zu werden, daß sowohl Feuerung als auch Fuchs durch im Ofen eingebaute Kühlkörper oder durch Luftschichten vom eigentlichen Herd getrennt gemauert werden.

Flammöfen in Cornwall. Das Flammofenschmelzen scheint in Cornwall erstmalig ausgeführt worden zu sein. Man bezeichnet darum diese Art des Zinnschmelzens wohl auch als die cornische Schmelzmethode.

Einen Ofen neuerer Konstruktion, wie er in Cornwall und Lancashire von der Firma BOWES, SCOTT & WESTERN erbaut wurde, ist in Abb. 247 dargestellt (nach BORCHERS Hüttenwesen).

Dieser Ofen besitzt wie alle Zinnerzschmelzöfen einen elliptischen Herd von etwa 4,39 *m* Länge und 2,89 *m* Breite. Der freiliegende Schmelzherd ist auf eisernen Schienen gelagert, die bei nötig werdenden Reparaturen leicht verschoben und weggestoßen werden können, so daß dieser ohne Beschädigung der Seitenmauern in den durch Wasser oder Luft gekühlten Herdkeller stürzt. Das Herdmauerwerk besteht aus 2 Schichten Steinplatten, einer Tonschicht, einer Steinschicht und dem eingestampften Gestübbe. Der Herd neigt sich von den beiden kurzen Seiten nach der Mitte hin und fällt nach dem in der vorderen langen Seite des Ofens angebrachten Stichloch zu. Vor dem Stichloch ist der Stechherd angebracht und an der der Feuerung gegenüberliegenden Seite die Arbeitsöffnung.





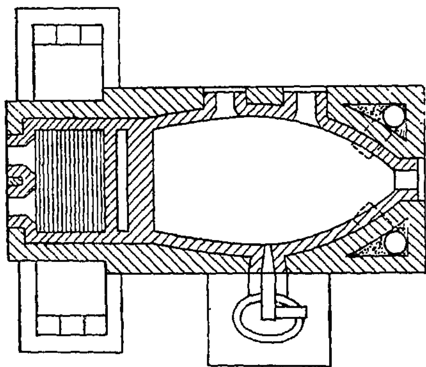


Abb. 248. Zinnerzschmelzofen von MCKILLOP nach BORCHERS.

Beschickung und Arbeitsweise. Die Beschickung des Ofens — bestehend aus Zinnstein mit 60—75 % Zinn, 5—6 % Eisenoxyd, geringen Mengen Wolframsäure und etwa 6 % Silicaten — wird mit 15 bis 20 % Magerkohle, wenig gelöschtem Kalkstein, zinnhaltigen Zwischenprodukten und Schlacke vorhergegangener Schmelzen sowie mit etwas Flußspat gemengt, angefeuchtet und gleichmäßig auf dem Herd ausgebreitet. Bei gut verschlossenen Arbeitstüren wird die Masse stark durchgefeuert und geschmolzen, alsdann nochmals durchgekrählt und abwechselnd so lange gefeuert und durchgearbeitet, bis die Schmelzung nach 5—7^{h} bei der Temperatur des geschmolzenen Roheisens beendet ist. Nachdem die ganze Beschickung sich ruhig abgesetzt hat, zieht man die Schlacke zunächst ab. Ist sie zu dünnflüssig, dann versteift man sie durch Aufwerfen von feingepulverter Schlacke oder Kohle. Die hierbei ausgezogene obere Schicht wird als rein angesehen und fortgeschafft, während ein weiterer Teil mit Zinnkörnern durchsetzt ist. Diese Schlacke wird zerkleinert, gewaschen und späteren Schmelzen, wie oben erwähnt, wieder zugesetzt. Die letzte Schlacke, die mit dem Zinn im Ofen bleibt und mit diesem abgestochen wird, ist ebenfalls zinnreich und wird späteren Schmelzen zugesetzt. Das Zinn läßt man im Stechherde abkühlen, zieht die sich auf der Oberfläche bildende Krätze ab und gießt es dann als Rohzinn in Formen.

Flammofenschmelzen in Pulo Brani. Eine wesentliche Vervollkommnung des cornischen Betriebs hat das Flammofenschmelzen in Pulo Brani vornehmlich durch MCKILLOP erfahren.

Der hier in Betrieb befindliche Ofen ist aus Abb. 248 zu ersehen. Er zeichnet sich zunächst dadurch aus, daß sein Kernmauerwerk ebenso wie sein Gewölbe ganz unabhängig in das Rauhgemäuer eingesetzt sind. Die Länge des Herdes beträgt etwa 4800 *mm*, die größte Breite 2970 *mm*, die Breite an der Feuerbrücke 1820 *mm*. Der Herd selbst besteht aus eng verlegten Schamottesteinen, die mit Tonschlamm verdichtet sind. Um eine möglichst große Dichte des Herdes zu erzielen,

schmilzt man vor dem eigentlichen Betrieb, nachdem der Herd gut getrocknet und angewärmt ist, auf ihm eine größere Menge Gußeisen ein, das in alle Fugen eindringt und dadurch eine möglichst gute Vereinigung des ganzen Herdes bewirkt. Der Herd ruht auf eisernen Schienen, deren Länge aber nur der halben Herdbreite entspricht. Diese Schienen liegen mit dem einen Ende auf den Längsmauern auf, während sie unter der Herdmitte auf 2 eisernen Trägern liegen, von denen jeder der halben Herdlänge entspricht. Die andern Enden ruhen in der Mitte des Herdes auf einem gemeinschaftlichen Pfeiler in der Mitte des Ofens, der so den ganzen Herd stützt. Muß nun der Herd nach längerer Betriebsdauer – jeder Herd hält 120–150 Einsätze zu je 4 *t* aus – erneuert werden, so wird dieser Mittelpfeiler weggenommen, so daß Herdunterlage und Herd in den Herdkeller zusammenstürzen. Die Feuerbrücke liegt etwa 200 *mm* über dem Herd; sie ist hohl und ruht gleichfalls auf Schienen. Die Größe des Rostes ist natürlich abhängig von dem zur Verwendung kommenden Brennmaterial. Die Arbeitsöffnungen liegen an der Vorderseite des Ofens. Die Beschickung wird dem Ofen durch 2 Türen an der Hinterseite des Ofens zugeführt. In dem Herdkeller wird während des ganzen Schmelzganges bis zu einer Höhe von 2500 *mm* Wasser gehalten, um durchsickerndes Zinn zum Erstarren zu bringen.

Arbeitsweise. Die Arbeitsweise in Pulo Brani vollzieht sich in 4 Stufen, wie folgt: 1. Erzschmelzen auf Erzzinn für Reichschlacke; 2. Reichschlackenschmelzen auf Schlackenzinn für arme Schlacke; 3. Armschlackenschmelzen auf Metall für reine Schlacke; 4. Raffinieren des Metalls.

Als Brennstoff dient japanische oder Tonkinkohle, als Reduktionskohle Waleser Anthrazit. 4 *t* des 60–70%igen Erzes werden mit 10–15% magerer Steinkohle oder Anthrazit gemengt, dem Gemenge etwa 500 *kg* Schlacke und 200–300 *kg* Krätzen vom Raffinieren des Zinns zugesetzt und das Ganze zur Vermeidung jeder Verstaubung etwas angefeuchtet. Diese Beschickung wird alsdann so in den Ofen eingesetzt, daß sie in der Nähe der Feuerbrücke am dichtesten liegt und von da ab nach den Arbeitstüren zu bis auf etwa 120 *mm* abfällt. Ist die Beschickung eingetragen, dann schließt man die Türen und feuert je nach Güte und Beschaffenheit der Kohlen $2-3^1/_2{}^h$ lang. In der Nähe der Feuerbrücke ist die Beschickung alsdann geschmolzen. Sie wird gut durchgearbeitet und alsdann nochmals einer einstündigen starken Hitze ausgesetzt. Durch nochmaliges Umarbeiten der Beschickung überzeugt man sich, daß nunmehr alles geschmolzen ist, und durch Probenahme, daß alles Metall reduziert ist und sich von der Schlacke abgesetzt hat. Nunmehr zieht man die Schlacke vom Zinn ab, was vorteilhaft durch Versteifen dieser durch Zusatz von Kohlepulver erfolgen kann, und sticht dann das Zinn mit dem letzten Teil Schlacke ab, oder man sticht zuerst das Zinn in Stechherde und die Schlacke in Sandformen ab. Die letzten im Ofen zurückbleibenden Reste Schlacke, die gewöhnlich mit Zinnkörnern durchsetzt sind, zieht man durch das Schlackenloch aus dem Ofen heraus. Der ganze Schmelzvorgang dauert je nach Größe des Einsatzes und Beschaffenheit der Erze $6-12^h$. Als Ergebnis erhält man ein Rohzinn mit etwa 95% Zinn und eine Reichschlacke mit schwankenden Gehalten an Zinn (10–35%). Das Rohzinn wird zusammen mit dem nachfolgend entfallenden Metall raffiniert, die Reichschlacke einem weiteren reduzierenden Schmelzen auf Schlackenzinn und Armschlacke unterworfen, die Armschlacke auf Metall und reine Schlacke verschmolzen.

Der Flammofenbetrieb in den übrigen zinnproduzierenden Ländern, so in Tasmanien auf den MT.-BISCHOFF-Werken und anderen außereuropäischen Ländern, unterscheidet sich nicht wesentlich von der hier beschriebenen Arbeitsweise Über die Verhüttung bolivianischer Erze in Tostedt bei Hamburg macht H. SCHÜPHAUS (*Metallurgie* **1910**, 540f.) nachstehende Angaben.

Die hier zur Verhüttung kommenden Erze sind in 3 der Reinheit und dem Zinngehalt entsprechende Klassen eingeteilt, u. zw. in solche mit hohem Zinngehalt bis zu 67% Zinn und Spuren von Kupfer und Blei, in Erze mit mittlerem bis hohem Zinngehalt, aber kupfer- und bleihaltig, und in solche mit niedrigem, etwa 40–50%igem Zinngehalt und stark kupfer-, blei- und antimonhaltig. An Hand der Analyse wird in diesen Erzen eine bestimmte Gattierung für das jeweilige Metallschmelzen zusammengestellt. Diese zusammengestellte Erzpost wird zwecks Reduktion des Zinndioxyds mit fein gemahlenem Anthrazit und zur Verschlackung der Gangarten und der Aschenbestandteile der Kohle mit fein gemahlenem gebranntem Kalk innig gemengt. Die Berechnung des Kalkzuschlages erfolgt derart, daß man den Gesamteisengehalt der Beschickung von ihrem Kieselsäuregehalt abzieht und der so erhaltenen Zahl noch 50 *kg* Kalk zusetzt. Zur Reduktion des Zinns nimmt man je nach Gehalt an Zinn folgende Kohlenmengen:

Bei einem *Sn*-Gehalt von 50–55% 12% Anthrazit Bei einem *Sn*-Gehalt von 60–62% 17,5% Anthrazit
„ „ „ „ „ 55–60% 15% „ „ „ „ „ „ 62–67% 20 % „

Als Beispiel wird folgende Erzpost angeführt: Eine Beschickung von 3000 *kg* setzt sich zusammen aus:

800 *kg* Erz	mit	64,6% *Sn*,	4,2% *Fe*,	10,6% SiO_2
1100 „ „	„	54,2% „	4,2% „	24 % „
1100 „ „	„	62,7% „	4 % „	11,4% „

Hiernach kommen zur Verschlackung 123,8 *kg Fe* und 474,2 *kg* SiO_2. Die der Beschickung zuzusetzende Menge Kalk beträgt nach dem oben Angeführten 474,2 − 123,8 + 50 = 400,4 *kg*.

An Anthrazit sind erforderlich: 800 *kg* Erz mit 20% Zuschlag = 160 *kg*, 1100 *kg* Erz mit 15% Zuschlag = 165 *kg*, 1100 *kg* Erz mit 20% Zuschlag = 220 *kg*, insgesamt 545 *kg*.

Die ganze Erzpost setzt sich hiernach zusammen aus 3000 *kg* Erz, 400,4 *kg* Kalk und 545 *kg* Anthrazit. Die gesamte Erzpost wird nun auf dem aus Sand hergestellten Herd eines cornischen Flammofens ausgebreitet und bei verschlossenen Ofentüren eingeschmolzen. Die Beheizung des Ofens erfolgt mittels Steinkohlen. Der Brennstoffverbrauch beträgt 50% vom Einsatz. Nach dem Schmelzen rührt man die Masse gut durch, erhitzt nochmals und rührt nochmals durch. Das Zinnoxyd wird reduziert. Ein Teil geht zusammen mit Eisenoxyd in die Schlacke. Das Zinn wird in einen gußeisernen Stechherd abgestochen, die Schlacke läuft in ein vorbereitetes Sandbett. Sobald sich das flüssige Zinn im Stechherd einige Zeit abgekühlt hat, wird die auf der Oberfläche sich bildende Krätze abgezogen und das Zinn mit Schöpfkellen in Formen gegossen. Das Ergebnis des Schmelzens ist Werkzinn und zinnreiche Schlacke.

Verarbeitung von Zinnerzen mittels des Wälzverfahrens. Die Verarbeitung ganz armer bolivianischer Erze durch das Wälzverfahren, das die Gewinnung des verflüchtigungsfähigen Zinns in Form eines oxydischen Konzentrates verfolgt, ist von der Firma BERZELIUS, Duisburg-Wanheim, in Angriff genommen worden. Verarbeitet werden zinnhaltige Komplexerze schwankender Zusammensetzung, in denen das Zinn vielfach als Stannat oder als Oxyd vorliegt. Bei der Verarbeitung stark kieselsäurehaltiger Komplexerze traten im Ofen unliebsame Ansatzbildungen auf neben starker Verzögerung in der Zinnverflüchtigung. Bei einem Gehalt der Erze an Zink und Blei wurden diese hauptsächlich verflüchtigt, während das Zinn in beträchtlicher Menge in die Schlacke ging. Da sich die Versuche z. Z. noch im Versuchsstadium befinden, kann ein abschließendes Urteil über die praktische Durchführbarkeit dieses zweifellos interessanten Verfahrens naturgemäß nicht gegeben werden (s. S. 677).

3. Zinnschmelzen im elektrischen Ofen. Die vielfach verbreitete Annahme, daß das Zinnerzschmelzen im elektrischen Ofen wegen der hier auftretenden hohen Temperaturen ungeeignet sei, entbehrt nach Untersuchungen von BORCHERS und MATTONET (*Metallurgie* **1908**, 186), A. F. MACLAREN und WALMSLEY (*Mineral Industry* **1913**, 751) der Begründung.

BORCHERS und MATTONET verschmolzen unreines Zinnerz mit 50,3% Zinn, 0,44% *Cu*, 1,8% *Pb*, 7,62% *Fe* und 3,34% *Zn*, nach erfolgter Anreicherung durch Rösten, mit einer ziemlich neutralen Schlacke, der zur Erniedrigung des *Schmelzp.* Soda zugesetzt wurde, reduzierend in einem Ofen mit direkter Widerstandserhitzung, wobei die Anwendung der direkten Widerstandserhitzung die Aufrechterhaltung einer die Reduktionstemperatur des Zinnoxyds nicht wesentlich übersteigenden Temperatur der Schmelze ermöglicht und der Zusatz von Soda eine dünnflüssige Schlacke ergibt, wodurch geringe Verschlackung des Zinns und Freiheit der Schlacke von Zinnkörnern eintritt. In der Gewinnung des Metalls in einem Schmelzprozeß, dem Fortfall des Schlackenschmelzens und dem niedrigen Gehalt der Schlacke an Zinn (i. D. 1,1% des im Erz enthaltenen *Sn*) erblicken BORCHERS und MATTONET die Vorteile des elektrischen Schmelzens gegenüber dem Flammofenschmelzen, während die Nachteile in einer ev. größeren Verflüchtigung des Zinns und der Gewinnung eines verhältnismäßig unreinen Metalls bestehen sollen.

MACLAREN und WALMSLEY verschmolzen in einem elektrischen Ofen mit 3 Elektroden 100 *kg* bolivianisches Zinnerz mit 49,5% *Sn* und 15% *Fe* zusammen mit 14 *kg* Anthrazit oder Holzkohle. Die Beschickung wurde in den mit Holz gut vorgewärmten Ofen derart chargiert, daß sie kegelförmig den Reduktionsraum umgab, in dem die Elektroden frei brannten und die weißglühenden Gase als Widerstand dienten. Stichlöcher für Metall und Schlacke waren an verschiedenen Stellen angebracht. Zu Anfang der Erhitzung wurde mit einer Spannung von 60 *V* und annähernd 1000 *Amp.* gearbeitet, nach einiger Zeit mit 40 *V* und 2500 *Amp.* Zu Beginn der Schmelze waren die Stromschwankungen ziemlich bedeutend, mit dem allmählichen Freibrennen der Elektroden verschwanden diese Schwankungen jedoch. Nach einer ½stündigen Schmelze konnte das erste Metall abgestochen werden, und nach mehreren Stunden war die ganze Schmelze beendet. Das erschmolzene Zinn enthielt trotz des unreinen Erzes etwa 97% *Sn*; das Ausbringen betrug 92%.

Während einer einwöchigen Schmelzdauer wurde bei diesen Versuchen folgender Stromverbrauch festgestellt: Für das Erhitzen der Beschickung 1178 *kWh*, für die Reduktion des Erzes 13 935 *kWh*, insgesamt 15 113 *kWh*, entsprechend einem Verbrauch von 2200 *kWh* für die *t Sn*. Der Elektrodenverbrauch betrug 12,7 *kg* für die *t Sn*. Hierbei muß noch erwähnt werden, daß das Erz ziemlich feucht war (15% H_2O), wodurch naturgemäß ein größerer Energieverbrauch verursacht wurde. WALMSLEY kommt am Schluß seiner Versuche zu folgendem Ergebnis: Der elektrische Schmelzofen kann zur

Reduktion von Zinnerzen vorteilhaft da angewendet werden, wo gute, aber nicht reiche Erze zu verhütten sind und Wasserkräfte zur Erzeugung elektrischen Stroms billig ausgenutzt werden können. Hierbei ist zu beachten, daß lediglich 3 Faktoren – Zinnausbringen, Stromverbrauch und Zinnverlust in der Schlacke – in engen Grenzen die Ökonomie des Verfahrens bedingen. Eine Schlacke mit geringem Zinngehalt – 0,25% *Sn* – kann leicht erhalten werden; hierdurch wird aber der Stromverbrauch für die *t Sn* unverhältnismäßig hoch. Eine Schlacke mit 17–19% *Sn* erfordert den geringsten Stromverbrauch, 1300 *kWh* für die *t Sn*; der hohe Zinngehalt macht hier aber das Schmelzen unökonomisch. Ökonomisch kann der Prozeß nur geführt werden, wenn man sich genau zwischen beiden Extremen hält, wobei man alsdann ein Ausbringen von 96% *Sn* erzielt. Als weitere Vorteile führt WALMSLEY alsdann noch an: Die Reinheit des ausgebrachten Metalls, die geringe Zahl der zur Bedienung des Ofens erforderlichen Leute – 2 Mann für eine Schicht – sowie den geringen von dem Ofen beanspruchten Raum. Allerdings setzt das Schmelzen immer noch einen billigen Strompreis voraus, um mit den modernsten deutschen Schmelzverfahren überhaupt konkurrieren zu können.

Zu annähernd den gleichen Ergebnissen führte ein Vergleichsschmelzen zwischen dem cornischen Flammofenbetrieb und dem elektrischen Schmelzbetrieb, das nach JOH. HARDÉN (Teknisk Tidskrift, Abt. Chemie und Bergw. 29/12, **1916**) veranlaßt wurde durch die Absicht eines englischen Konsortiums, in Skandinavien zwecks Ausnutzung billiger Wasserkräfte einen elektrischen Zinnschmelzbetrieb zu errichten. Da die Wirtschaftlichkeit des modernen Flammofenbetriebes in Deutschland ganz bedeutend über der alten Cornwallmethode steht, konnten, um einen erfolgreichen Wettbewerb mit der deutschen Methode möglich zu machen, nur genaue, dem Dauerbetrieb vollständig angepaßte Versuchsschmelzen unter Berücksichtigung aller ungünstigen Faktoren und eines von vornherein nicht zu hohen Strompreises Gewähr für eine rentable Anlage geben.

Zur Vornahme der elektrischen Schmelzversuche baute HARDÉN einen Schachtofen von 2 *t* Fassung mit 3 Elektroden. Mehrere Abstichöffnungen gestatteten ein Ablassen der Schlacke und eine Öffnung am Boden des Metalls. An Strom standen 430 *KW* zur Verfügung. Die Reaktion sollte nach der Gleichung 1. $SnO_2 + C = Sn + CO_2$ und 2. $SnO_2 + 2\,C = Sn + 2\,CO$ erfolgen. Der Kraftverbrauch wurde zunächst theoretisch nach folgender Überlegung ermittelt: 1 Grammolekül $Sn = 118\,g\,Sn$ gibt bei der Verbrennung 145 300 *g-Cal.*, 12 *g* Kohlenstoff, zu CO_2 verbrannt, 96 960 *Cal.* Da 1 *kWh* = = 864 *kg-Cal.*, so erfordert die Reduktion nach Gleichung 1 aus reinem Oxyd 474 *kWh*. Für Gleichung 2 ergeben sich nach gleicher Berechnung 855 *kWh*. Leitet man nun die Reduktion so, daß etwa 50% der Abgase der Kohlenoxydmenge entsprechen, so erhält man 665 *kWh* für die *t*. Hierzu kommt noch die Wärmemenge, die nötig ist, um die Charge auf die nötige Reduktionstemperatur zu erhitzen, weiter die Schmelzwärme der Schlackenbildung, die Strahlungs- und Gasverluste, so daß eine Berechnung annähernd folgenden theoretischen Energieverbrauch ergab: Reaktionswärme 665 *kWh*, Schlackenbildung 150 *kWh*, Spezifische Wärme 65 *kWh*, Strahlungsverlust 130 *kWh*, Wärme in den Abgasen 150 *kWh*, insgesamt 1140 *kWh* für die *t* Metall. Dieser theoretische Wirkungsgrad konnte in dem als Widerstandsofen mit 55 *V* und 2500 *Amp.* zur Anwendung gekommenen Ofen nicht erreicht werden. Der Stromverbrauch betrug im Mittel 2200 *kWh*. Je nach dem Gang des Ofens und dem Zinngehalt der Schlacke war der Stromverbrauch verschieden. Er betrug bei: 5–6% *Sn* in der Schlacke bei raschem Betrieb 1300 *kWh*; bei 1% *Sn* in der Schlacke bei ruhigem Ofengang 1900–2200 *kWh*; bei 0,2% *Sn* in der Schlacke 3000 *kWh*, jedesmal für die *t Sn*. Die Ausbeute an *Sn* betrug durchschnittlich 96–98% des Zinngehaltes der Erze. Bei großer Vorsicht während des Schmelzens konnte der Betrieb so geleitet werden, daß alles Eisen verschlackt wurde und nur wenig Hartzinn entstand. Um den Schmelzbetrieb jedoch im Punkt des Stromverbrauchs auf eine günstige Basis zu stellen, empfahl es sich, den Betrieb so zu führen, daß der Zinngehalt der Schlacke 7–8% betrug und diese Schlacke im heißen Zustand mit etwas Blei in einem kleinen Ofen umgeschmolzen wurde, so daß man ein bleihaltiges *Sn* mit hohem Metallwert erhielt. Der Kraftverbrauch betrug alsdann 1400 *kWh*. Der Kohlenverbrauch zur Reduktion des Erzes betrug 14%. Aus diesen Zahlen läßt sich ein wenn auch roher Vergleich zwischen den Kosten beim elektrischen Verschmelzen und denen beim hochentwickelten deutschen Flammofenbetrieb, wie er in Tostedt in Anwendung ist, geben. Es verlangen 1000 *kg* Erz mit etwa 60% *Sn*:

Beim Elektroofenschmelzen: 140 *kg* Reduktionskohle, 1400 *kWh*.

Beim Flammofenschmelzen: 185 *kg* Reduktionskohle, 1700 *kg* Schmelzkohle. Bei einem Preis von 20 M. für die *t* Anthrazit und 4 Pfg. für die *kWh* ergibt sich hiernach: 2,80+56,00=58,80 M. für den Elektroofen, 3,70+34,00=37,70 M. für den Flammofen.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß zur Beheizung der Flammöfen heutigentags billigerer Brennstoff – Rohöl und Generatorgas – verwendet werden kann. Das elektrische Schmelzen kann, hiernach gemessen, also nur dann in aussichtsreichen Wettbewerb mit dem deutschen Flammofenschmelzen treten, wenn sehr billige elektrische Energie zur Verfügung steht.

II. Schlackenschmelzen. Die beim Flammofenschmelzen entfallenden Schlacken enthalten das Zinn sowohl als Silicat als auch in der Gestalt von unzersetztem Zinnstein und als mechanisch eingeschlossene Zinnkörner. Bei einem Überschuß von Kalk in der Schlacke kann das *Sn* natürlich auch mit Basen verbunden sein. Die beim Erzschmelzen entfallenden hochzinnhaltigen Schlacken bezeichnet man als Reichschlacken im Gegensatz zu den bei diesem Schmelzen entfallenden zinnarmen Armschlacken. Die Gewinnung des *Sn* aus den Schlacken erfolgt entweder durch Reduktionsarbeit oder durch Niederschlagsarbeit.

Die Reduktionsarbeit besteht in einem Schmelzen der Schlacken mit Kohle und einer stärkeren Base als das Zinnoxyd, wobei diese stärkere Base, im

allgemeinen Kalk, an die Stelle des Zinnoxyds tritt, welches dann zu Metall reduziert wird. Die Arbeit selbst wird im Flammofen ausgeführt.

Die Niederschlagsarbeit, die ebenfalls im Flammofen ausgeführt wird, besteht in einem Zersetzen der Zinnsilicate durch Eisen. Dieses wird in Form von Eisenabfällen oder Zinnhärtlingen unter gleichzeitiger Beimengung von Kohle der Schlacke zugeführt. Die Kohle reduziert das Zinnoxyd, und das Eisen setzt sich mit dem Zinnsilicat zu Eisensilicat und *Sn* um. Nach dieser Niederschlagsarbeit werden in Pulo Brani die etwa 20—40% *Sn* enthaltenden Schlacken vom Erzschmelzen in dem gleichen Flammofen, in dem diese Schmelzen ausgeführt werden, verhüttet. Da das Schlackenschmelzen eine höhere Temperatur als das Erzschmelzen erfordert, so vollzieht man erstere Arbeit in der Regel im Anschluß an das Erzschmelzen, wodurch man dann noch den Vorteil erzielt, daß sich alle beim Erzschmelzen im Herd gebildeten Risse mit Schlacken ausfüllen und so eine größere Haltbarkeit des Herdes erzielt wird. Der Einsatz bei einem solchen Schlackenschmelzen beträgt 4 *t*. Er setzt sich zusammen nach SCHNABEL (Metallhüttenk. Bd. II, 535) aus 30 Tl. Schlacke, 12 Tl. Raffinierkrätze, 2,75 Tl. Eisen, 2,4 Tl. Kalk und 6 Tl. Anthrazit. Die Schmelzdauer beträgt etwa 9^h. Sobald die Beschickung gut eingeschmolzen ist, wird sie durchgerührt und noch 1^h geschmolzen. Das durch dieses Schmelzen erhaltene Metall — Rohzinn, rough metal — ist eisenhaltig und enthält 95,5% *Sn*. Es wird in den Stechherd abgestochen, während die Schlacke — Armschlacke — mit mindestens 2,5% *Sn* als Silicat und 10% *Sn* in Form von Metallkörnern in Formen abgestochen wird. Die die Zinnkörner enthaltende Schlacke, die gewöhnlich $1/3$ der ganzen beim Schlackenschmelzen erhaltenen Menge ausmacht, wird entweder durch nasse Aufbereitung — Zerkleinern und Waschen — von *Sn* befreit oder wie in Pulo Brani einem Armschlackenschmelzen im Flammofen unterworfen. Zu diesem Zweck wird die Schlacke, je nachdem, ob sie Zinnsilicat enthält oder nicht, mit oder ohne Kalkstein und Kohle dem gleichen Schmelzen wie beim Reichschlackenschmelzen unterworfen, mit dem Unterschied, daß man nach Beendigung einer Schmelzarbeit nach $5-8^h$ nur die Schlacken jedesmal abzieht, während das Metall erst nach $24-48^h$ abgestochen wird. Das erhaltene Rohmetall enthält 80—82% *Sn*, daneben 18—19% *Fe*. Das Ausbringen bei diesem Schmelzen ist gut; es wird alles *Sn* bis auf 2% des in dem Erz enthaltenen Metalls gewonnen. Ein ähnliches Schmelzverfahren wird auf deutschen Werken zu Tostedt ausgeführt. Hier werden die 20—25% *Sn* enthaltenden Schlacken vom Erzschmelzen zusammen mit 6—8% Zinnhärtlingen in Flammöfen verschmolzen. Das Schmelzen ergibt ein *Sn* mit etwa 96% *Sn* und Schlacken, die wiederum unter Zusatz von 6—10% Härtlingen und 15—18% Koks in Schachtöfen mit 3 Formen verschmolzen werden. Diese Schachtöfen setzen in 24^h 20—24 *t* Schlacken durch. Das Ergebnis der Schmelzarbeit ist ein unreines *Sn* und Schlacken, die je nach Zinngehalt noch 1—2mal im Schachtofen verschmolzen werden. Sobald die Schlacken unter 5% *Sn* enthalten, werden sie abgesetzt.

Ein interessantes Verfahren der Schlackenentzinnung wird nach TAFEL bei der BERZELIUS METALLHÜTTEN-GESELLSCHAFT, Duisburg-Wanheim, nach dem Verfahren von MÜHLINGHAUS und WITTER ausgeführt. Hiernach werden die feingemahlenen Schlacken mit Feinkoks und so viel Kalkmehl — als Bindemittel und zur Zerlegung der Eisensilicate — gemischt, daß beim Verschmelzen im Ofen unter Kokszusatz reichlich metallisches Eisen abgeschieden wird. Das *Sn* wird zum Teil verflüchtigt und als SnO_2 in einem Sackfilter aufgefangen; zum Teil bleibt es mit Eisen legiert in Gestalt feiner Kügelchen in der sonst armen Schlacke (0,7 bis 0,8% *Sn*) und muß von ihr auf elektro-magnetischem Wege getrennt werden. Das Schmelzen selbst wird in einem sog. Schlitzofen, System GELSENKIRCHEN-HUMBOLDT, vorgenommen, d. h. in einem sehr niedrigen Schachtofen, dessen Boden ein wassergekühlter Rost bildet.

Verschmelzen von Zinnkrätze im elektrischen Ofen. Nach einem Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der Americ. Elektrochem. Soc. zu

Chicago, Okt. 1910, wird Zinnkrätze im elektrischen Schachtofen der RIVERRIDE MET. REF. CO. in Connellroille mit gutem Erfolg auf reines *Sn* verschmolzen. Die Anlage besteht in 2 serienweise verbundenen Schachtöfen von 50 *cm* Durchmesser und 200 *cm* innerer Höhe. Von den beiden Kohlenelektroden ist die obere beweglich, die untere fest. Beim Beginn des Schmelzens bringt man beide Elektroden zunächst in Kontakt zur Bildung eines Lichtbogens. Man schmilzt zuerst einen bestimmten Teil Schlacke ein, bevor man die mit Kohle im richtigen Verhältnis vermischte Krätze zusetzt, die mit der Schlacke nur in der Reduktionszone in Berührung kommt. Die freigemachten Gase gehen durch die Krätze durch, verdampftes Zinnoxyd wird in den oberen kälteren Teilen kondensiert. Die Zinnkügelchen sinken nach unten durch die Schlacke und werden hierbei gleichzeitig raffiniert. Die Stromstärke wird während des Schmelzens auf ziemlich gleicher Höhe gehalten, während die Spannung von 80 *V* zu Beginn auf 40—50 *V* am Ende der Arbeit sinkt. Man erkennt das Ende der Arbeit durch dieses Sinken der Spannung sowie durch Vornahme einer Schlackenanalyse. Die Schlacke wird dann abgezogen und neue eingetragen. Der Betrieb wird nur zwecks Ausbesserung der Öfen, alle 3—4 Wochen, unterbrochen. Die Ausbeute an *Sn* richtet sich naturgemäß nach dem Zinngehalt der Krätze. Durchschnittlich werden täglich 1100 *kg* erschmolzen. Der Verlust an *Sn* beträgt im Mittel 1%; er fällt aber bis auf 0,25% (*Metallurgie* **1911**, 249). Noch mehr als beim Erzschmelzen im elektrischen Ofen dürften hier zu hohe Strompreise eine allgemeine Einführung des Verfahrens verhindern.

Gewinnung von Reinzinn auf trockenem Wege.

Die Hauptverunreinigung des durch das beschriebene Schacht- oder Flammofenschmelzen erhaltenen Zinns ist das Eisen; daneben enthält das *Sn* noch geringe Mengen *Pb, Cu, W, Sb* und *As*. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen und zur Raffination des Zinns wird das Rohzinn einer Seigerung allein, die man in Deutschland auch Pauschen oder Flößen nennt — oder einer Seigerung mit nachfolgendem oxydierendem Schmelzen — Polen — unterworfen.

Seigern. Durch das Seigern wird dem Zinn zunächst die Hauptverunreinigung, das Eisen, als Zinn-Eisen-Legierung, Zinnhärtlinge, entzogen. Man erhitzt zu diesem Zwecke das Rohzinn vorsichtig, so daß der *Schmelzp.* des Zinns wenig überschritten wird und eine Zinn-Eisen-Legierung im festen Zustande zurückbleibt. Das Seigern selbst wird entweder auf Seigerherden oder in Flammöfen ausgeführt. Die Seigerarbeit im Seigerherd ist veraltet; sie wird heute stellenweise noch in Sachsen und Böhmen sowie auf Billiton ausgeführt.

Die größeren Zinnwerke Deutschlands, wie Tostedt, sowie die Werke in Cornwall und auf Pulo Brani verwenden zur Seigerarbeit den Flammofen und schließen an die Seigerung ein Polen in einfachen eisernen Polkesseln. Die Raffination durch Seigern allein ohne anschließendes Polen, in Seigerherden, erfolgt unmittelbar im Anschluß an das Rohschmelzen nach dem Abstechen des Zinns aus dem Vortiegel in den Stechherd. Den Seigerherd selbst bildet eine mit Ton überstrichene geriffelte gußeiserne Platte von etwa 1,25 *m* Länge und 0,75 *m* Breite, die auf einfachem Mauerwerk ruht und nach dem einen Ende zu $^1/_7 - ^1/_{10}$ Neigung besitzt. Am Ende der Neigung der Platte läuft das Zinn in einen gußeisernen Tiegel. Zum Betrieb des Seigerherds bedeckt man diesen mit einer Lage glühender Kohlen und gießt das Zinn mittels mit Ton ausgeschmierter Löffel aus dem Stechherd auf die glühenden Kohlen. Hierbei rinnt das reine Zinn auf dem geneigten Herd ab in den mit glühenden Kohlen gefüllten Tiegel, während eine strengflüssige Zinn-Eisen-Legierung, die Seigerdörner, zurückbleibt. Das Zinn aus dem Tiegel gießt man alsdann nochmals auf den Herd und läßt es so lange über diesen laufen, bis es keine Rückstände mehr hinterläßt. Die Seigerdörner schließen meist noch reines flüssiges Zinn ein. Sie werden durch Beklopfen mit hölzernen Hämmern, das sog. Pauschen, von

diesem Zinn getrennt. Hierdurch wird das reine Zinn ausgepreßt und in dem Tiegel mit dem übrigen reinen Zinn vereinigt, während der Rückstand auf dem Herd jetzt nur noch aus Seigerdörnern besteht. Das reine Zinn wird entweder in Formen gegossen und als Stangen- oder Blockzinn in den Handel gebracht oder auf Kopfplatten gegossen und nach dem Erkalten zusammengerollt und mit Holzhämmern zusammengeschlagen. Es kommt als Rollen- oder Ballenzinn in den Handel. Das auf diese Weise gewonnene reine Zinn enthält 99,8—99,9% Zinn. Die Seigerdörner enthalten 68—72% *Sn*, 25—26% *Fe* und etwa 0,5—1% *Cu*.

Seigerarbeit im Flammofen. Zur Ausführung dieser Arbeit bedient man sich eines Flammofens, dessen Herd in 2 oder 3, mit schrägen Sohlen versehene Abteilungen geteilt ist. Hat ein solcher Flammofen wie auf den Zinnwerken in Tostedt 3 solcher Abteilungen — die Länge des Herdes beträgt hier 5,50 *m* bei 2,45 *m* Breite —, dann setzt man

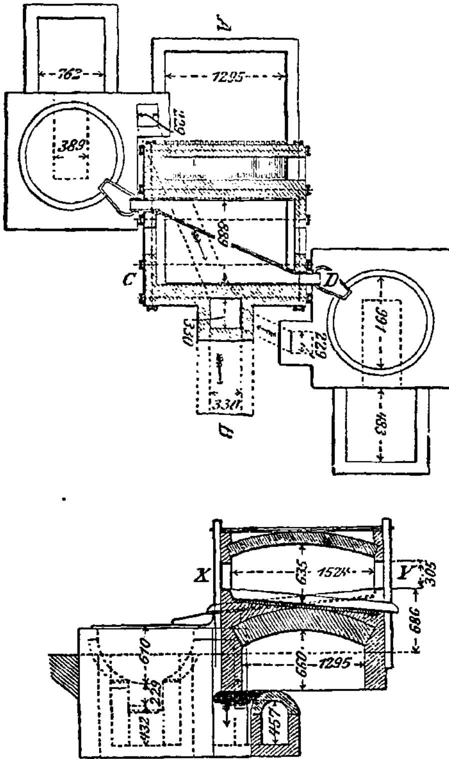


Abb. 249. Seigerofen von Lancashire nach SCHNABEL.

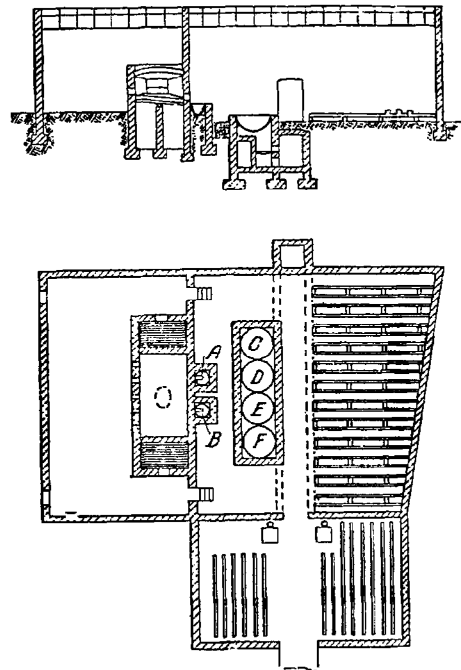


Abb. 250. Seigerofen von Pulo Brani nach SCHNABEL.

die Blöcke des zu seigernden Rohzinns am oberen Ende der mittleren Abteilung ein. Das hier ausseigernde reine Zinn läßt man erstarren und bringt es alsdann nochmals, u. zw. diesmal in die dritte, vom Feuer am weitesten abliegende Abteilung. Das alsdann hier ausfließende Zinn wird der späteren Reinigung durch Polen unterworfen. Die in der dritten Abteilung verbleibenden Seigerdörner bringt man nochmals in die mittlere Abteilung und von hier aus sämtliche Rückstände in die erste, dem Feuer am nächsten liegende Abteilung. Die hier verbleibenden Seigerdörner werden aus dem Ofen entfernt. Das aus der ersten Abteilung ausfließende Zinn nimmt nach dem Erstarren den entgegengesetzten Weg zunächst in die zweite Abteilung, während das hier ausfließende nach dem Erstarren in die dritte Abteilung wandert. In einem solchen Seigerflammofen obiger Größe werden in Tostedt in 24^h 3 *t* Zinn geseigert.

In England bedient man sich zur Seigerarbeit der beim Erzschmelzen beschriebenen Flammöfen und nur in Lancashire besonderer Seigeröfen. Der in Lanca-

shire nach SCHNABEL in Anwendung stehende Ofen, Abb. 249, besteht aus 2 in entgegengesetzter Richtung geneigten gußeisernen Herden, deren jeder an der entsprechenden Seite des Ofens seinen besonderen Polkessel besitzt. Das Zinn wird in Blockform auf den oberen Teil des Herdes eingesetzt, zum Schmelzen gebracht und fließt alsdann langsam auf der geneigten Herdsohle durch den Stechkanal in den Polkessel. Die strengflüssigen Metalle bleiben, zusammen mit einem Teil Zinn, auf dem Herd des Ofens zurück. In dem Maße, wie das Zinn abschmilzt und abfließt, wird neues Blockzinn nachgesetzt.

In Pulo Brani ist der in der Abb. 250 dargestellte Seigerofen in Anwendung. Dieser Ofen hat rechteckigen Grundriß und besitzt an jedem Ende eine Feuerung. Die Beheizung erfolgt durch Holz. Das ausgeseigerte Zinn fließt durch 2 offene Stichlöcher in die beiden Kessel *A* und *B*. Über den Zweck der weiteren Kessel *C, D, E, F* wird bei der folgenden Arbeitsweise berichtet.

Oxydierendes Schmelzen — Polen. Wenn auch durch das Seigern die Hauptmenge der Verunreinigungen des Zinns beseitigt wird, so ist, namentlich bei dem aus dem Flammofen gewonnenen Seigerzinn, zwecks Entfernung der letzten Reste Eisen, Kupfer, Blei, Antimon und Wolfram ein oxydierendes Schmelzen erforderlich. Dieses oxydierende Schmelzen erfolgt entweder durch Polen des Seigerzinns oder durch Schütteln, den sog. Tossingprozeß. In Tostedt und in England erfolgt das Polen in einem mit Feuerung versehenen gußeisernen Kessel von etwa 7 *t* Fassung. Das Zinn wird hierin eingeschmolzen und alsdann in das geschmolzene Zinn eine Stange feuchten frischen Holzes eingetaucht. Das feuchte Holz entwickelt sofort Wasserdampf und andere Zersetzungsprodukte des Holzes in Dampfform, wodurch ein energisches Aufrühren des ganzen Bades hervorgerufen wird. Durch dieses Aufrühren treten immer neue Zinnteilchen nebst Verunreinigungen an die Oberfläche und mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung. Die fremden Metalle und das Zinn werden hierdurch und auch durch den Wasserdampf oxydiert und sammeln sich auf der Oberfläche als graue Zinnkrätze — Poldreck — in Gestalt einer schaumigen Masse an. Nach Einstellung des Polens läßt man das Metallbad noch eine Zeitlang ruhig stehen, damit sich die in dem Zinn noch vorhandenen schwereren Metalle, wie Kupfer und Eisen, im unteren Teil des Bades absetzen können. Die Zeitdauer des Polens richtet sich einmal natürlich nach dem Grade der Verunreinigung des Seigerzinns, dann auch nach dem Grade der gewünschten Reinheit des Metalls. In Tostedt dauert das Polen $1^1/_2{}^h$; in einem Kessel werden in 12^h 2 Einsätze verarbeitet. Das so erhaltene Raffinat stellt entsprechend den angewandten Zinnerzen verschiedene Zinnsorten dar, u. zw. nach SCHÜPHAUS, l. c.:

Zinn mit 99,8—99,9% *Sn*; Zinn mit 98% *Sn*, 0,8% *Pb*, 0,3% *Cu*, 0,8% *Fe*; Zinn mit 93—96% *Sn*, 1,3—3,5% *Sb*, 0,5—1,2% *Cu*.

In Pulo Brani seigert man das unreine Zinn und unterwirft es alsdann dem Tossingprozeß. Dieser Prozeß, das Schütteln des Zinns, das auch vielfach in England in Anwendung ist, besteht darin, daß man das in den Polkesseln befindliche Zinn ununterbrochen mit Löffeln ausschöpft und alsdann aus einiger Höhe in den Kessel zurückfallen läßt. Hierdurch bringt man die einzelnen Zinnteilchen und seine Verunreinigungen gleichfalls mit der Luft in Verbindung und erreicht eine gleiche Oxydation wie beim Polen. Diesem Zweck des Schüttelprozesses dienen die in Abb. 250 dargestellten Kessel *C, D, E, F*. Die beiden Kessel *A* und *B* liegen etwa 0,6 *m* höher als die übrigen Kessel; das aus ihnen geschöpfte Zinn fällt in einer Höhe von 1,2 *m* in dünnem Strahl in die Kessel *C, D, E, F* und kommt hierdurch hinreichend mit der Luft in Berührung, um eine Oxydation aller Verunreinigungen zu erzielen.

Reinigung des Zinns durch Krystallisation. Stark durch Blei verunreinigtes Zinn ist überaus schwer zu reinigen. Eine vollkommene Trennung der Metalle scheint nach den in der Literatur bisher vorliegenden Mitteilungen überhaupt

kaum durchführbar zu sein. Man versucht die Trennung beider Metalle dadurch zu erreichen, daß man das Blei in einem Teil des Zinns anreichert, indem man das Metallbad nach dem Ausseigern der schwer schmelzbaren Metalle eine Zeitlang der Ruhe überläßt. Im Handel werden heute große Mengen Blei-Zinn-Legierungen mit etwa 10% Blei zur Herstellung der verschiedensten Gegenstände gebraucht. Eine völlige Scheidung des Zinns vom Blei ist für diese Zwecke also gar nicht erforderlich; man muß nur für eine genügende Anreicherung des Bleis Sorge tragen, was nach BORCHERS und MATTONET durchführbar ist, wenn man wie folgt verfährt:

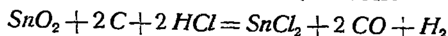
Aus der in Bd. VII, 297, Abb. 151, dargestellten Abkühlungskurve für Blei-Zinn-Legierungen ist zu ersehen, daß beide Metalle unbeschränkt ineinander löslich sind, daß aber, während der *Schmelzp.* des Zinns bei 232° und der des Bleis bei 327° liegt, ein bei etwa 181° schmelzendes Eutektikum von 37% *Pb* und 63° *Sn* besteht. Bei der Abkühlung von Rohzinn mit wenigen Prozenten Blei wird also zunächst so lange Zinn unter Zurücklassung einer flüssig bleibenden, immer reicher an Blei werdenden Schmelze auskrystallisieren, bis die Schmelze den Gehalt des Eutektikums erreicht hat. Die Anreicherung an Blei und somit die Ausbeute an Zinn wird hierbei wesentlich davon abhängen, ob es gelingt, die Schmelze bis zu einer hinreichend niedrigen Temperatur abzukühlen, ohne daß die bleireiche Legierung erstarrt. Es empfiehlt sich deshalb wie beim PATTINSON-Prozeß (s. Bd. II, 452), Abzapfverfahren der Werkblei-Entsilberung, vorzugehen, indem man die Abkühlung unterbricht, während noch eine wenn auch nicht so bleireiche Legierung flüssig ist. Auch wird das abgezogene Zinn nie sofort rein sein, da den Zinnkrystallen stets bleihaltige Mutterlauge anhaftet, was eine Weiterverarbeitung des Materials wie beim PATTINSON-Prozeß nötig macht. Aus mehreren von BORCHERS und MATTONET unternommenen Versuchen in einem mit Kalkmilch ausgeschmierten Eisentiegel von 20 *kg* Fassung, der in einem Kryptolofen erwärmt wurde, ließ sich nachweisen, daß nach der beschriebenen Arbeitsweise aus einem Rohzinn mit 3% Blei die Anreicherung auf eine 10%ige Blei-Zinn-Legierung am besten zu erreichen war, während bei Rohzinn mit nur 2% *Pb* eine Legierung mit 5,5% *Pb* erhalten werden konnte. Das abgezogene reine Zinn wurde bei einem 3%igen Rohzinn in 3 Prozessen, bei 2%igem Rohzinn in 2 Prozessen bis auf annähernd 0,2% entbleit (BORCHERS und MATTONET, *Metallurgie* **1908**, 190). Ein ähnliches Verfahren zur Reinigung von Zinn durch systematische fraktionierte Krystallisation beschreibt P. BERGSÖE im *D. R. P.* 255748 [1913]. Über die Herstellung von Mischzinn (Lötzinn u. s. w.) aus Altmaterial (Lagermetallen) durch Seigerung s. R. THEWS, *Chem.-Ztg.* **1926**, 611.

Gewinnung des Zinns auf nassem Wege.

Eine Gewinnung des Zinns auf nassem Wege findet im allgemeinen aus den handelsüblichen Erzen nicht statt. Es hat zwar nicht an Vorschlägen gefehlt, Zinnerze auf nassem Wege zu verarbeiten; da aber das Zinnendprodukt dieser Naßverarbeitung stets Zinnoxyd sein muß, abgesehen von den elektrolytischen Verfahren, so bieten die Verfahren der Gewinnung auf nassem Wege im allgemeinen keinen Vorteil vor den trockenen Schmelzverfahren, da zuletzt eine Reduktion des Oxyds im Schacht- oder Flammofen doch erfolgen muß. Ausgebreitetere Verwendung haben verschiedene Gewinnungsverfahren bei Zinnabfällen, wie Weißblechabfällen, gefunden.

Extraktionsverfahren. Zinnextraktion nach SULMAN-PICARD. Das Verfahren besteht in der Behandlung von Zinnerzen mit Salzsäuregas, u. zw. wird zur Vermeidung der Bildung von Zinntetrachlorid ($SnCl_4$) neben Zinnchlorür ($SnCl_2$) und einer Verunreinigung des Produktes durch andere Chloride in Gegenwart eines Reduktionmittels gearbeitet. Bei Ausführung der Versuche wurde ein Erz mit 10% *Sn*, 20% Fe_2O_3 neben *As*, *Cu*, *Bi* und *S* mit 20% seines Gewichtes einer bituminösen Kohle unter Zusatz von Teer und Pech brikettiert. Diese Briketts wurden in einer

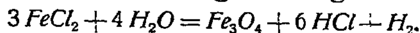
schrägliegenden gußeisernen Retorte mit säurefester Auskleidung mit gasförmiger Salzsäure bei 610—700° behandelt. Nach der Reaktion:



$$SnO_2 + 2\,C + 2\,HCl = SnCl_2 + 2\,CO + H_2$$

destilliert $SnCl_2$ (*Kp* 603°) ab und wird in einer Vorlage bei 100° aufgefangen. Schädlich für die Reaktion ist ein Feuchtigkeitsgehalt des Erzes, da der Wasserdampf $SnCl_2$ unter teilweiser Rückbildung von SnO_2 zersetzt.

Die in dem Rückstand verbleibenden Chloride der anderen Metalle werden nach völliger Abdestillation des $SnCl_2$ durch Einleiten von Wasserdampf bei 610 bis 630° zersetzt, vorzüglich zwecks Wiedergewinnung eines Teiles der Salzsäure nach der Gleichung:



$$3\,FeCl_2 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 6\,HCl + H_2.$$

Die Ausfällung des gelösten Zinns kann durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, durch metallisches Zink oder aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch erfolgen (*Metall u. Erz* **1928**, 330).

CHENHALLS Extraktionsprozeß. Hierüber berichtet E. R. JUDD in der *Mineral Industry* **1913**, 753: Durch diesen Prozeß werden die in den Zinnerzen enthaltenen Metalle behufs Trennung von der Gangart mit Säuren in Lösung gebracht und hieraus durch Niederschlag wiedergewonnen. Das Verfahren arbeitet aber teuer und ist nur im Versuchslaboratorium ausgeführt worden. Ob die ziemlich umständlichen Arbeiten in der Praxis wirtschaftlich ausgeführt werden können, dürfte zweifelhaft sein.

Elektrolytische Verfahren[1]. Zinn wird betriebsmäßig auf elektrolytischem Wege *a)* bei der Raffination (in diesem Falle unter Verwendung löslicher Anoden), *b)* bei der Entzinnung von Laugen, *c)* bei der Aufbereitung von Weißblechabfällen, Legierungen u. s. w. (s. S. 751) hergestellt. Hingegen hat die elektrolytische Zinngewinnung aus Erzen bisher noch keine praktische Bedeutung erlangen können.

Die meisten Erze, welche hierfür in Betracht kämen, sind reich und werden von den für die Elektrolyse geeigneten Extraktionsmitteln nicht in Lösung gebracht. Die Auslaugung würde deshalb nur auf einem Umwege möglich sein.

FINK und MANTELL haben z. B. ein derartiges Verfahren beschrieben (*Engin-Mining Journ.* **1927**, 686, 967, 1052; **1928**, 201, 325, 452; *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **1927**, 413, 429), bei welchem das Ausgangsmaterial durch Wasserstoff, Generatorgas od. dgl. zunächst bei etwa 750° reduziert, dann mit einer Lösung, die etwa 15% Schwefelsäure und 5% Kochsalz enthält (letzteres befördert die Extraktion des Zinns), ausgesüßt wird. Die mit Zinn angereicherte Lösung wird der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden (z. B. Graphit) unterworfen und wird, ihres Hauptgehaltes an Zinn beraubt, immer wieder zur Laugung neuen Materials verwendet. Das Verfahren dürfte sich z. B. für die Aufbereitung von Konzentraten eignen, aus welchen es 95—98% des Metalles in höchstem Reinheitsgrade mit 85% Stromausbeute zu gewinnen gestattet. Der Energieaufwand bei der Metallfällung wird mit 1440 *kWh* pro 1 *t* Zinn angegeben. Weitere, rund 1000 *kWh* würden verbraucht werden, wenn die Reduktion der Konzentrate durch Wasserstoff erfolgen soll, welcher auf elektrolytischem Wege hergestellt wird, noch weitere 9000 *kWh*, wenn auch die Erhitzung bei der Reduktion auf elektrischem Wege vorgenommen werden soll. Bei billiger elektrischer Kraft sollte dieser Weg wirtschaftlich gangbar sein.

a) Elektrolytische Zinnraffination. Während Handelszinn mindestens 0,5—1% Verunreinigungen enthält, läßt sich durch elektrolytische Raffination ein Metall von mindestens 99,9% Zinngehalt herstellen, dies selbst bei Verwertung ausgesprochen unreiner (z. B. „fauler" bolivianischer) Erze, aus denen sonst nur geringwertiges Metall abgeschieden werden kann. Die Elektrolyse kann in sehr verschiedenen Lösungen vorgenommen werden. Im technischen Maßstabe dürfte zu allererst das Natriumsulfidbad benutzt worden sein, mit welchem mehrere Jahre hindurch in Bootle (England) gearbeitet wurde.

In der ersten Zinnraffinationsanlage, welche 1915 in den Vereinigten Staaten bei der AMERICAN SMELTING & REFINING CO. in Perth Amboy, N. J., in Betrieb kam, wurde in kieselfluorwasserstoffsauren Bädern gearbeitet, im August 1917 wurde das Bad durch Zusatz von Leim und Kresol verbessert (MATHERS, *A. P.* 1 397 222 [1921]). Vom Oktober 1917 bis April 1920 wurde ein Bad, das 8% Schwefelsäure neben 5% Kieselfluorwasserstoffsäure sowie Leim und Kresol enthielt, benutzt. Vom

[1] Bearbeitet von J. BILLITER.

April 1920 bis zur Betriebseinstellung bei Beginn der Krise verwendete man schwefelsauer-sulfonsaure Elektrolyte mit Kolloidzusatz, welche in der Tat von allen bekannten die besten sein dürften.

Eine Zinnraffinerie, welche in Neu-Erlaa während des Krieges in Betrieb stand, arbeitete mit Gemischen von Schwefelsäure (etwa 95 *g/l*), Kieselfluorwasserstoffsäure (etwa 23 *g/l*) und Kolloidzusatz (Süßholzextrakt).

Literatur: BILLITER, Techn. Elektrochemie, Bd. I. Halle 1923; Bd. V. Halle 1930. – TAFEL, Metallhüttenkunde 1929. – ENGELHARDT, Handbuch. Leipzig 1931.

Die Zinnraffination in Bootle bei Liverpool (England), welche seit 1905 durch einige Jahre in Betrieb stand, verwandte das Natriumsulfidbad; schon 1895 hatten CLAUS und SUTTON Sulfosalzlösungen vorgeschlagen (*E. P.* 297 [1895], CLAUS, *E. P.* 13641 [1896]); von CLAUS und STEINER (STEINER, *Electrochem. met. Ind.* **1907**, 309; *Österr. Chemiker-Ztg.* **1907**, 207; FISCHER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **1904**, 63; NEUMANN *Ztschr. Elektrochem.* **1921**, 256). Die Anlage bestand aus 25 Zellen von je 1300 *Amp.* Stromkapazität. Bei Elekrodenspannungen von 0,1 – 0,18 *V* (entspr. Zellenspannungen von 0,2—0,28 *V*) wurden in 10%igen Schwefelnatriumlösungen bei etwa 90° und bei Elektrodenabständen von 35 *mm* Stromdichten von 500 *Amp./m*² hergestellt. Das raffinierte Metall enthielt 99,9% *Sn*, der Anodenschlamm bestand in lufttrockenem Zustande aus 12 – 15% *Sn*, 20 – 30% *Pb*, 20 – 30% *Sb*, 1 – 2% *Fe*, etwa 1% *Cu*, etwa 0,5% *Bi*, 0,5 – 1,5% *Ag*, etwa 0,001% *Au*.

Die Raffination verbrauchte etwa 180 – 200 *kWh* pro *t* Elektrolyt-Zinn. Als Kathoden dienten Zinnbleche oder stark verzinntes Eisenblech; blankes Eisenblech war in Folge Schwammbildung, Wasserstoffentwicklung u. s. w. unverwendbar. Die Unbeständigkeit des Bades, welches von außen hoch erhitzt werden mußte, brachte viele Unzuträglichkeiten mit sich.

Die Zinnraffinationsanlage in Perth Amboy zählte im Jahre 1917 68 Bäder, in denen täglich 13 – 18 *t* Elektrolytzinn hergestellt wurden. Die Badgefäße bestanden aus Holz und hatten Asphaltauskleidung. Der Elektrolyt, ungefähr 15%ige Kieselfluorwasserstoffsäure mit etwa 4% Zinn, wurde wie bei der Bleiraffination durch Hartgummirohre von Zelle zu Zelle geleitet. Als Kathoden dienten etwa 3 *mm* starke, aus Elektrolytzinn durch Ausgießen auf eine ebene Platte hergestellte Mutterbleche, jedes Bad enthielt zu Beginn etwa 5 *t* Anoden, die Betriebsperioden betrugen etwa 20 Tage bei Stromdichten von 1200 *Amp./m*². Das Produkt enthielt 99,96 – 99,98% *Sn*. Es stellte also das reinste, bis dahin gewonnene Zinn vor.

Beim Übergange zum schwefelsauer-kieselfluorwasserstoffsauren Bad enthielt der Elektrolyt (vom *spez. Gew.* 1,15) 8% Schwefelsäure, 5% Kieselfluorwasserstoffsäure, 3% zweiwertiges Zinn, Leim- und Kresol-Emulsion-Zusatz. Von letzterem wurde pro *t* Elektrolytzinn 3,6 – 7,2 *kg* Kresol und 0,15 – 1,36 *kg* Leim verbraucht. An Stelle der Hartgummirohre konnten jetzt Bleirohre, bleiausgekleidete Bäder, Bleipumpen an Stelle der Bronzepumpen u. s. w. verwendet werden.

Das endlich gewählte schwefelsauer-sulfonsaure Bad hatte ein *spez. Gew.* 1,12 und enthielt 8% Schwefelsäure, 4% Kresolsulfonsäure, 3% zweiwertiges Zinn, neben Leim-Kresol-Emulsion, welche täglich in genügender Menge nachgesetzt wurde. Die Anoden bestanden aus Rohmetall mit 90 – 99% *Sn*, neben Blei und Wismut, ferner geringeren Mengen von *Sb, Cu, As*. Sie wurden in der üblichen Form mit fahnenförmigen Trägeransätzen verwendet und wogen zu Beginn der Elektrolyse etwa 160 *kg*. Ihre Dicke betrug etwa 32 *mm*, der in das Bad tauchende Teil maß rund 840 × 915 *mm*. Die Kathoden waren etwa 865 × 940 groß und wogen etwa 4 *kg*. Jedes Bad wurde mit 26 Anoden und 27 Kathoden beschickt. Der Elektrodenabstand betrug rund 4 *cm*. Die Kathoden wurden nach einwöchiger Elektrolyse, während welcher sie um rund 40 *kg* an Gewicht zugenommen hatten, herausgehoben, gut gewaschen und in Barren umgeschmolzen, die Anoden blieben hingegen 21 Tage in den Bädern. Die Schlämme der Zinnanoden (etwa 5% der Elektrolyt-Zinn-Menge) bleiben, ähnlich wie bei der Bleiraffination, an den Anoden haften, sie enthielten etwa 30% *Sn*, 20% *Pb*, 20% *Bi*, je 3 – 5% *Cu*, *As* und *Sb*. Das Kathodenzinn enthielt 99,90 – 99,94% *Sn*, 0,015—0,03% *Bi*, je 0,003 bis 0,005% *As* und *Sb*, etwa 0,02% *Cu*, 0,0025 – 0,03% *Pb*. Etwa 98,5% des Kathodenzinns stammt aus dem Anodenzinn, etwa 1,5% aus dem im Elektrolyten gelösten Zinn.

b) Die Entzinnung zinnhaltiger Lösungen durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden wurde zu wiederholtenmalen praktisch versucht, dann wieder aufgegeben. Neuere hüttenmännische Verfahren, welche (wie z. B. das HARRIS-Verfahren) bei Metalltrennungen (z. B. der Trennung des *Sn* von *Pb*) Lösungen von Natriumstannat als Nebenprodukt liefern (vgl. A. SCHOTT, *Metall u. Erz* **1926**, 396), erhöhten in letzter Zeit die Bedeutung solcher elektrolytischer Entzinnungen, welche zuerst in Sulfostannatlösungen, dann in den beständigeren Natriumstannat-Elektrolyten erprobt und ab 1927 durch einige Jahre betriebsmäßig durchgeführt wurden. Wenn auch der Betrieb mittlerweile stillgelegt wurde, lag die Ursache der Betriebseinstellung nicht in Gründen rein technischer Natur, so daß die Wiederaufnahme derartiger Verfahren bei der Wiederkehr besserer Zeiten wahrscheinlich erscheint.

Literatur: BILLITER, Fortschritte der Technischen Elektrochemie. Halle 1930. – MANTELL in ENGELHARDT, Handbuch der Technischen Elektrochemie. I., Bd. 1. Leipzig 1931.

Zur Gewinnung von Zinn aus Schlacken auf nassem Wege durch Elektrolyse verfuhr BOHNE auf den Werken in Tostedt wie folgt:

Die fein granulierte und ev. gesiebte Schlacke wird in einem mit Bleiblech ausgefütterten Holzbottich einem Löseprozeß mit heißer verdünnter Schwefelsäure unterworfen. Zur Unterstützung und Beschleunigung des Prozesses wurde ein Rührwerk in dem Bottich betrieben. Die Schwefelsäure erwärmt sich in kurzer Zeit auf 60–70°, bei welcher Temperatur ein restloses Aufschließen der Schlacke erfolgt. Nach dem Verdünnen und Erkalten der Lauge, die das Zinn und Eisen aus der Schlacke enthält, filtriert man die Flüssigkeit ab und unterwirft sie zur Entzinnung der Elektrolyse mit Anoden aus eisenhaltigem Zinn. Das Verfahren ist eine Zeitlang ausgeführt worden, jetzt aber nicht mehr in Betrieb.

Nach einem Verfahren von BRANDENBURG und WEYLAND (*D. R. P.* 123 764 [1901]) werden Zinnschlacken einfach und billig dadurch aufgeschlossen, daß man das feingemahlene Schlackengut in eine kochende Bisulfatlösung bringt, wobei eine Zersetzung des Zinnsilicats erfolgt und die ganze Masse durch Abscheidung von Kieselsäure gallertförmig wird. Die abfiltrierte Lauge wird der Elektrolyse unterworfen.

Die elektrolytische Darstellung von Zinn aus allen überhaupt nur vorkommenden Zinnerzen, Schlämmen, Abfällen u. dgl. lassen sich THIROT und NAUGUIER durch das *D. R. P.* 203 519 schützen. Das Verfahren besteht darin, daß das zinnhaltige Material in Natriumstannat übergeführt wird; die Natriumstannatlösung wird mit Hilfe von Natriumsulfid gereinigt und dann bei mindestens 80° und einer Stromdichte von 300–400 *Amp.* auf das m^2 Anodenfläche der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse soll einen fest zusammenhängenden metallischen Niederschlag von bisher unbekannter Reinheit liefern. Der Elektrolyt muß dauernd einen hinreichend hohen Gehalt an Natriumstannat enthalten und in lebhafte Bewegung versetzt werden; auch müssen unlösliche Anoden verwendet werden.

In den HÜTTENWERKEN TEMPELHOF, A. MEYER, ist 1927 eine Entzinnungsanlage in Betrieb genommen worden, welche zunächst für eine Tagesleistung von 3 *t* Elektrolytzinn bemessen war und nach dem Verfahren der SIEMENS & HALSKE A.-G. betrieben wurde. Die durchschnittliche Reinheit des gewonnenen Zinns betrug 99,95%, Antimon bildete den Hauptanteil der Verunreinigung, daneben waren geringfügige Mengen von *Pb*, *Bi* und *Fe* vorhanden. Zur Abscheidung von 1 *kg* Elektrolytzinn wurden 4 *kWh* aufgewendet.

Die Anlage bestand aus 120 Zellen, welche in 6 Kaskaden zu 20 Bädern angeordnet waren. Die Zellengefäße wurden aus geschweißten Eisenkästen gebildet; sie waren rund 1,5 *m* lang, 0,9 *m* breit, nahezu 1,5 *m* tief und wurden wärmeisoliert. Jede Zelle wurde mit 8 Anoden und 9 Kathoden beschickt, erstere bestanden aus 6 *mm* starkem Eisenblech von 1278 × 700 *mm*, letztere aus 4 *mm* starkem Eisenblech von 1312 × 730 *mm*, der Abstand zweier Kathoden betrug 140 *mm*, von Mitte zu Mitte gemessen. Die Stannatlösung enthielt zu Beginn der Elektrolyse etwa 8% Zinn und konnte bis auf etwa 0,5% *Sn*-Gehalt entzinnt werden. Zu Beginn der Elektrolyse, welche bei 65—70° durchgeführt wird, erzielt man bei 150 *Amp.* Stromdichte etwa 90% Stromausbeute (auf vierwertiges *Sn* gerechnet). Mit abnehmendem Zinngehalt der Lösung sinkt auch die Stromausbeute; um diese von bestimmtem Entzinnungsgrade ab nicht zu tief sinken zu lassen, werden später je 2 Zellen parallel geschaltet, also mit 75 *Amp.* Stromdichte betrieben. Auf diese Weise kann man Durchschnitts-Stromausbeuten von etwa 70% erhalten. Die volle Badstromstärke betrug 2000 *Amp.*, die durschschnittliche Zellenspannung 2,5 *V.* Um die gewünschte Stromdichteverteilung herzustellen, leitete man die zinnreiche Lösung erst durch einzeln, dann durch paarweise parallel geschaltete Zellen der Reihe nach hindurch; so entstanden aus den 120 Zellen 78 Badeeinheiten, die elektrisch in Serie geschaltet waren.

Besondere Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Erzen, Schlacken, Abfällen u. dgl.

Verfahren und Vorrichtung zur Entzinnung von Zinnschlacken nach TREUHEIT (Gießerei-Ztg. **1913**, 124). Die Verarbeitung von Eisen-Zinnsilicat-Schlacken ist infolge der schweren Zersetzbarkeit dieser Silicate im allgemeinen schwieriger als die Reduktion von Zinnerzen, da hierzu eine bedeutend höhere Temperatur erforderlich ist. Ungenügend hohe Temperatur der Schlacke hat ungenügende Entzinnung zur Folge. Um genügend hohe Temperatur zu erhalten, schlägt TREUHEIT das Schmelzen in den bekannten Wassermantelöfen vor.

Dieser Ofen, Abb. 251, besteht aus dem Schacht *a*, dem Schachtherd *b* und dem Vorherd *c*. Die beiden letzteren sind für sich auf Rädern ausziehbar und in Eisenkastenform gebaut. Der Vorherd hat 2 Abstichöffnungen, eine niedrigere für das Metall und eine etwas höhere für die Schlacke, die ständig über die Schlackenrinne ausfließt. Die Ausziehbarkeit des Schacht- und des Vorherdes ermöglichen ein bequemes Ausmauern und Ausbessern des Ofens. Den Abschluß des Ofens bilden ein Trichter *t* und eine beweglich aufgehängte Glocke *g*. Durch eine Wasserbrause *w* kann ein etwaiges Hochbrennen der Beschickung verhindert werden; ein Abzugrohr *o* ermöglicht die Abführung der Wasserstoff- und Kohlenoxydgase. Als Brennstoff dient Koks, der zuerst aufgegeben wird. Das Einbringen der Beschickung erfolgt erst, wenn der Vorherd mindestens 1200° erreicht hat. Bei gleichmäßigem Gang des Ofens wird eine Höchsttemperatur von 1600° erreicht. Durch eine einzige Schmelze soll es gelingen, den Zinngehalt der Schlacke auf 0,5–0,8% herabzubringen. In einem Versuchsofen von 4 *m*

Höhe und 50 *cm* lichter Weite wurden in der Stunde durchschnittlich 350 *kg* Schlacke mit einem Brennstoffverbrauch von 12–13% Koks verarbeitet.

Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus pyritischen oder anderen Zinnerzen, Konzentraten, Zinnabfällen, Schlacken u. dgl. durch Schmelzen mit schwefelhaltigen Zuschlägen (*D. R. P.* 289 077 und Zusatzpatent *D. R. P.* 290 296, JAN RUEB).

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren wird hier von einer Konzentration und einem reduzierenden Schmelzen ganz abgesehen und das Rohmaterial auf eine Verbindung verarbeitet, die im wesentlichen aus Zinn- und Eisensulfid besteht und das Zinnsulfid in löslicher Form enthält. Das Verfahren wird derartig ausgeführt, daß man die eisenhaltigen Erze, Schlacken u. dgl. mit soviel Pyrit verschmilzt, daß das gesamte Zinn in Sulfid übergeführt wird und sich in dem Eisensulfid zu einem Zinnstein löst. Die gewonnene Schmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert, mit Alkali- oder Alkalisulfidlauge ausgelaugt und die Lauge auf elektrischem Wege auf reines Zinn verarbeitet. Man soll nach diesem Verfahren besonders günstige Resultate erhalten, wenn das jeweils vorliegende Ausgangsmaterial erhebliche Mengen Pyrit enthält, und wenn man bei der Verschmelzung den Gehalt an Eisensulfiden über 30% erhöht.

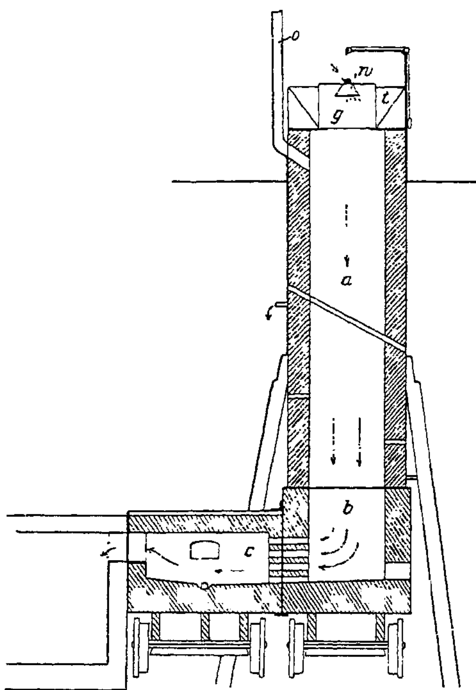


Abb. 251. Wassermantelofen zum Verschmelzen von Zinnschlacken nach TREUHEIT.

Ein Verfahren zur Entfernung des Eisens aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen Zinnerzen durch Auslaugen mit Säuren haben CHIAPPONI und HESSE durch *D.R.P.* 271 594 schützen lassen. Das Verfahren bezweckt eine bessere Eisenextraktion bei Laugung der Zinnerze dadurch zu erzielen, daß man die bei der Röstung entstehenden höheren Oxyde des Eisens in eine leicht säurelösliche Form, entweder Fe_3O_4 oder FeO, oder selbst metallisches Eisen überführt.

Ob die beiden zuletzt genannten Verfahren irgend eine praktische Verwendung gefunden haben, konnte nicht festgestellt werden.

Zinngewinnung und Verhüttung von Zinnerzen in den Vereinigten Staaten von Amerika. In Amerika hatte man sich bis 1914 mit der Verhüttung von Zinnerzen und der Zinngewinnung überhaupt nicht befaßt. Als sich jedoch zu dieser Zeit die Einfuhr bolivianischer Zinnerze nach Deutschland unmöglich machte, benutzten die Amerikaner die Lage, um einen großen Teil der bolivianischen Zinnausfuhr nach den Vereinigten Staaten zu leiten und sie hier selbst zu verhütten. Amerikanisches Kapital wurde in nicht unerheblichem Umfange an den Zinnerzgruben Boliviens beteiligt, und von der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. wurde in Perth Amboy bei New York eine Flammofenschmelzanlage zur Herstellung von Rohzinn sowie eine Anlage zu dessen elektrolytischer Raffination errichtet. Die Anlage verarbeitete bereits 1916 monatlich 750 *t* bolivianische Konzentrate mit 60% Zinn; sie sollte bis auf 1200 *t* monatlich gesteigert werden. Über diese Anlage, Abb. 252, wird nach *Engin-Mining Journ.* 27, 5 [1916] in *Metall u. Erz* **1916**, 356 folgendes berichtet.

Die Konzentrate werden in einen vieleckigen Stahlbehälter, der in 16 radiale Taschen eingeteilt ist, gestürzt. Das untere Ende jeder Tasche ist mit einem 8"-Austragsrohr (= 20,3 *cm*) versehen. Unter diesem Rohr befindet sich eine Drehscheiben-Brückenwaage, welche die Beschickungswagen trägt, die durch Bewegen der Drehscheibe unter das gewünschte Austragsrohr geführt werden. Wenn die Mischung der Beschickung fertig ist, wird sie in einem 5muffligen WEDGE-Röstofen überführt. Die Öfen werden mit Öl gefeuert. Sie haben 16 Fuß (= 4,86 *m*) Durchmesser und rösten 35 *t* Konzentrate in 24h ab. Das geröstete Material gelangt alsdann in einen weiteren Behälter, wo es mit Kalkstein und Anthrazit zum Verschmelzen in Flammöfen gemischt wird. Die Innenabmessungen der Öfen betragen 12 × 35 Fuß (= 3,64 × 11,55 *m*). Jeder Ofen hat 4 Beschickungsöffnungen. Die Normalbeschickung beträgt 15 *t*, darunter 12 *t* geröstetes Konzentrat. Das Beheizen jedes Ofens erfolgt durch 2 Ölbrenner; das Öl wird durch Luft von 24 Unzen Druck (= 10 *kg*) zerstäubt. Das Schmelzen nimmt über 5h in Anspruch, in 24h werden 3–4 Chargen gemacht. Die Schlacke enthält 10–25% Zinnoxyd. Sie wird, sobald sich genügende Mengen angesammelt haben, gesondert behandelt. Die Endschlacke enthält 1–1½% Metall. Das erschmolzene Rohzinn wird in einen Seigerofen überführt, von welchem es in einen mit Außenfeuerung versehenen Topf von etwa 6 Fuß Durchmesser (= 1,82 *m*) abläuft. In diesem Topf wird das Zinn durch Preßluft gerührt zwecks Entfernung des

Gekrätzes. Das Metall wird alsdann auf einem Gießrad vom WALKER-Typ in Anoden gegossen. Die Abgase der Öfen werden in Absetzkanäle zum Auffangen des Flugstaubs und von hier aus in ein Sackhaus geleitet. Die elektrolytische Raffinerie, die aber noch nicht angewendet wurde, bestand 1916 aus 68 Behältern, die in Größe und Konstruktion den Behältern bei der Kupferraffination ähneln. Sie bestehen aus Holz mit Asphaltauskleidung. Als Elektrolyt wird analog dem BETTS-Verfahren (Bd. II, 459) „hauptsächlich" Kieselfluorwasserstoffsäure angewandt. Er hat eine Stärke von 15% bei 4% Zinngehalt. Jeder Behälter faßt 11 000 engl. *tt* (=5000 *kg*) Zinnanoden. Die Kathodenausgangsbleche sind $^1/_8$" (0,32 *cm*) stark. Die Stromdichte soll ungefähr 12 *Amp.*/Quadratfuß betragen. Die Niederschlagung pro *Amp.* ist ungefähr doppelt so groß wie bei Kupfer. Die Anoden bleiben ungefähr 20 Tage in den Behältern. Das raffinierte Zinn ist durchschnittlich 99,96–99,98%ig. Das Verfahren soll nach WOHLWILL wegen Unwirtschaftlichkeit wieder aufgegeben worden sein.

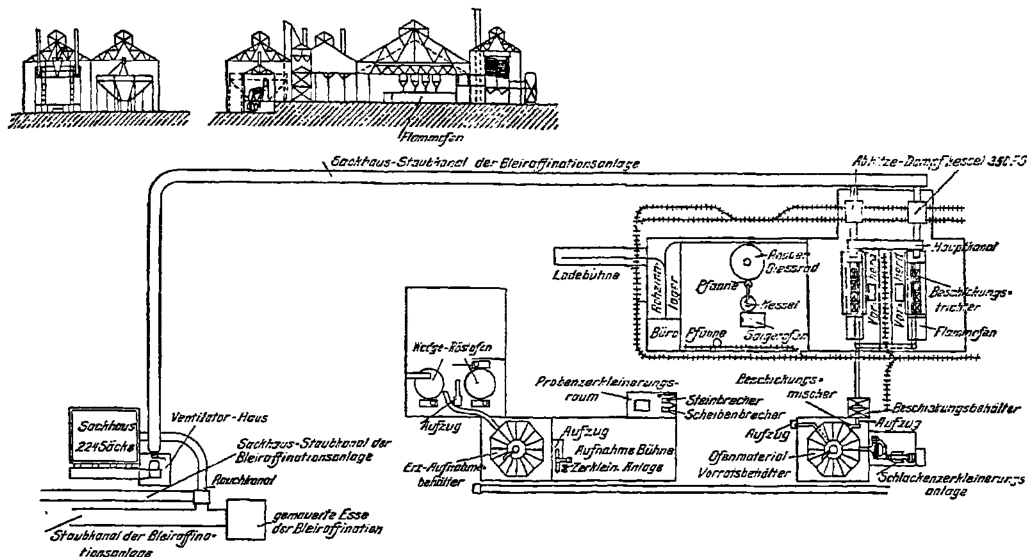


Abb. 252. Zinnhütte der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. in Perth Amboy bei New York.

Gewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen.

Die Entzinnung von gebrauchten Weißblechen, wie solche bei Herstellung von Konservenbüchsen, beim Ausstanzen von Weißblechteilen, Spielsachen, Fischdosen u. dgl. mehr entfallen, hat seit den Achtzigerjahren durch die große Anwendung dieser verzinnten Eisenbleche eine gewaltige Bedeutung gewonnen, und die aus diesen Abfällen gewonnenen Zinnmengen betragen heute annähernd 10 000 *t* jährlich, für Deutschland allein 1500–2000 *t*. Die in den verschiedensten Betrieben zur Anwendung kommenden Methoden können je nach Art und Weise des Herganges der Entzinnung in 4 Klassen eingeteilt werden, u. zw. 1. nasse Verfahren, 2. trockene metallurgische Verfahren, 3. elektrolytische Verfahren mittels Auflösung in saurer oder alkalischer Lösung, 4. trockene Chlorentzinnung.

Nasse Verfahren. Diese Verfahren bestehen darin, daß das Zinn der Abfälle durch chlorierende Flüssigkeiten, wie Salzsäure, Eisenchlorid, Stannichlorid, in Lösung gebracht oder mit anderen Aufschlußmitteln, wie Ätznatron, zwecks Überführung in Stannat behandelt wird. Gemäß dieser Behandlungsweise ist eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, von denen einige hier zu erwähnen sind; technische Bedeutung haben sie z. Z. nicht.

SCHULZE (*Berg-Hütten Ztg.* 1894, 208) behandelt Weißbleche mit angesäuerter Eisenchloridlösung, filtriert die erhaltene Zinn- und Eisenoxydullösung zur Sättigung durch ein Gemenge von Zinn und Eisenoxyd und fällt Zinn durch Eisen aus.

MOULIN und DOLÉ (SCHNABEL, Metallhkd. II, 583) lassen Chlorwasserstoffgas so lange auf das Weißblech einwirken, bis das Eisen durch dieses angegriffen wird. Die entstandenen Salze werden ausgelaugt und aus der Lösung das Zinn durch Zink gefällt.

J. PORINO, Stettin (*D. R. P.* 212 757), behandelt Weißblechabfälle mit Zinnchlorid. Hierbei geht das Zinn als Zinnchlorür in Lösung nach der Gleichung $SnCl_4 + Sn = 2\,SnCl_2$. Aus der erhaltenen Zinnchlorürlösung wird durch Erhitzen unter stetigem Einleiten von atmosphärischer Luft, z. B. mittels

eines Dampfstrahlrührgebläses, Zinnoxychlorür gefällt und zugleich Zinnchlorid zurückgebildet: $3\,SnCl_2 + O + H_2O = 2\,Sn(OH)Cl + SnCl_4$. Der Niederschlag von Zinnoxychlorür wird filtriert und entwässert und unter Erhitzen auf Rotglut durch Überleiten von atmosphärischer Luft zu Zinnoxyd oxydiert, während gleichzeitig Chlor abgegeben wird, das wiederum durch Einleiten in Zinnchlorürlösung Zinnchlorid bildet. Man kann auch Eisenchlorid an Stelle von Zinnchlorid zur Entzinnung verwenden. Alsdann geht das Zinn zunächst als Zinnchlorid in Lösung, solange noch Eisenchlorid im Überschuß vorhanden ist: $4\,FeCl_3 + Sn = SnCl_4 + 4\,FeCl_2$. Ist jedoch das Eisenchlorid nahezu reduziert, dann beginnt das zuerst gebildete Zinnchlorid seine Einwirkung auf das Zinn des Weißbleches unter Bildung von Zinnchlorür. Die gesamte Lösung des entstandenen Chlorürs wird zur Fällung des Zinnoxychlorürs benutzt, und das aus dem Oxychlorür erhaltene Chlor wird zur Oxydation der Eisenchlorürlösung verwendet. Das durch die Entzinnung erhaltene Zinnoxyd kann entweder durch Reduktion auf Metall verschmolzen werden oder anderweit verarbeitet werden (*Metallurgie* **1909**, 699).

REINECKEN-PÖNSGEN und KOPP behandeln Weißblechabfälle in rotierenden Trommeln mit Natronlauge, Bleioxyd und Wasserdampf. Es bildet sich Natriumstannat unter Ausscheidung von Blei nach: $Sn + 2\,NaOH + 2\,PbO = Na_2SnO_3 + 2\,Pb + H_2O$. Das Natriumstannat wird entweder eingedampft und als sog. Präpariersalz in den Handel gebracht, oder man leitet in die Lösung Kohlendioxyd, wodurch das Zinn als Zinnoxyd gefällt wird. Letzteres wird im Flammofen auf metallisches Zinn reduzierend verschmolzen.

Nach DONATH werden Weißblechabfälle mit *konz.* Natronlauge und Braunstein gekocht und aus dem erhaltenen Natriumstannat Zinnsäure durch Essigsäure niedergeschlagen.

Trockene metallurgische Verfahren. Diese Verfahren bestehen entweder im Abschmelzen des Zinns und teilweisen Oxydieren zu Zinnasche, die nachher im Flammofen reduziert wird, oder auch im Aufschließen in geschmolzenen Mineralien und Salzen und nachfolgenden Abscheiden daraus. Die Oxydationsverfahren werden gewöhnlich so ausgeführt, daß man die Weißblechabfälle in eine Art Zentrifuge füllt und darin unter teilweiser Luftzufuhr erhitzt, wobei ein Teil des Zinns mechanisch abgeschleudert und ein anderer Teil oxydiert wird.

So erhitzt GUTENSOHN die Weißblechabfälle in Sand in drehbaren Zylindern. Hierbei schmilzt das Zinn in Form kleiner Körner aus, die von dem Sand durch Sieben getrennt werden.

LAROQUE mischt die Abfälle mit Holzkohle und Kochsalz und erhitzt das Gemisch in einem Kessel, der in der Mitte ein durchlöchertes Diaphragma besitzt. Man erhitzt den oberen Teil des Kessels auf Rotglut, während man den unter dem Diaphragma liegenden Teil durch Wasser kühlt. Das Zinn schmilzt im oberen Teil des Kessels aus und fließt durch die Löcher des Diaphragmas in den unteren Teil des Kessels, wo es sich ansammelt und entnommen wird.

Ein origineller Vorschlag zum Entzinnen der Weißblechabfälle ist im *A. P.* 1 160 590 von H. FOERSTERLING und H. PHILIPP, übertragen an ROESSLER AND HASLACHER CHEMICAL CO., beschrieben, wonach die Entzinnung mit geschmolzenem Natrium vorgenommen werden soll. Die Apparatur besteht aus 5 eisernen Gefäßen, die durch Rohrleitungen verbunden sind und reines Natrium bzw. Natrium-Zinn-Legierung enthalten. Die Blechabfälle befinden sich in einem um seine Mittelachse drehbaren Korb, der auch in ein Gefäß eingebaut ist. Die ganze Apparatur wird in einem Gasofen auf 400° erhitzt, und nach Evakuierung läßt man das geschmolzene Natrium zu den Blechabfällen fließen. Bei der Drehung des Korbes wird das Zinn rasch innerhalb 10' vom Natrium gelöst. Durch systematische Behandlung wird schließlich eine 50%ige Natrium-Zinn-Legierung erhalten, aus der das Natrium abdestilliert wird. Das so behandelte Eisen enthält nur Spuren von Zinn (*Met. and Chem. Eng.* **14**, 56; *Chemische Ind.* **1919**, 372).

Die bisher beschriebenen älteren Verfahren der Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen werden heutigentags in modernen Anlagen kaum noch ausgeübt werden, wenn sie überhaupt je praktische Anwendung gefunden haben.

Elektrolytische Verfahren. Die Entzinnung von Weißblechabfällen wurde früher durchweg auf elektrolytischem Wege vorgenommen, bis sie durch die von GOLDSCHMIDT eingeführte Entzinnung mit Chlorgas zum Teile verdrängt worden ist. An und für sich ließe sich die Entzinnung sowohl in sauren wie in alkalischen Bädern durchführen, da sie aber in sauren unvollständiger ist, Eisen in Lösung bringt und die Verwendung eiserner Anoden ausschließt, wird sie durchweg in alkalischen Elektrolyten vorgenommen.

Saure Elektrolyse. Nach GUTENSOHN dient zur Entzinnung von Weißblechabfällen als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure, u. zw. in einer Mischung von 1 Tl. 60grädiger H_2SO_4 in 9 Tl. Wasser. Über die Ausführung dieses Verfahrens berichtet BORCHERS in Elektrometallurgie (**1903**, 445).

Die Anlage sollte die Entzinnung von Weißblechabfällen mit durchschnittlich 5% *Sn* in Schwefelsäure bzw. Sulfaten als Elektrolyten durchführen, um neben Zinn Eisenvitriol und Eisenlauge als Verkaufsprodukte zu erzielen. Als Anoden dienten hierbei die in kräftigen Holzgitterkörben von 1200 *mm* Länge, 300 *mm* Breite und 800 *mm* Tiefe in die Bäder eingehängten Weißblechabfälle. Die Bäder selbst, deren Zahl 8 betrug, bestanden aus 50 *mm* dickem Holz, das mit einer 3,5 *mm* dicken Kautschukschicht ausgekleidet war. Sie waren je 1500 *mm* lang, 700 *mm* breit und 1000 *mm* tief. Die Kathoden bestanden aus verzinntem Kupferblech von 1200 *mm* Länge, 950 *mm* Breite und 1,5 *mm*

Dicke. Gegenüber den 8 Anodenkästen, von denen je einer in einer Zelle hing, waren 16 Kathodenbleche aufgehängt, deren Ränder durch quadratische Kupferstreifen verstärkt wurden. Seitlich wurden die Bleche durch Nuten vorspringender Holzleisten geführt und in einer Entfernung von 100 *mm* von den Anodenkästen gehalten. Den Strom zur Elektrolyse lieferte eine Maschine von 15 *V* und 240 *Amp.* Theoretisch mußten diese 240 *Amp.* in den 8 Bädern stündlich 4,15 *kg Sn* ausscheiden, gewonnen wurde aber nur die Hälfte; 50% der Stromarbeit gingen auf die Lösung von Eisen und auf Wasserstoffentwicklung. Das durch die Elektrolyse gewonnene Zinn, das sich in Schwammform abschied, solange der Elektrolyt sauer war, war reiner als gewöhnliches Handelszinn. Es wurde auf Zinnsalze verarbeitet. Sobald alles Zinn von dem Weißblech entfernt war, löste sich auch das Eisen, u. zw. in solchen Mengen im Elektrolyten, daß dieser alle 7 Wochen erneuert werden mußte. Das Verfahren ist heute nicht mehr in Anwendung. Weitere Verfahren der Elektrolyse in sauren Elektrolyten, so das von MAYER, *A. P.* 660 116, QUINTAINE, *D. R. P.* 118 358, haben keine Anwendung gefunden.

Basische Elektrolyse. Führend in diesem Fabrikationszweig war unstreitig die chemische Fabrik von TH. GOLDSCHMIDT in Essen, die nach BORCHERS bereits nach diesem Verfahren arbeitete, ehe die ersten Veröffentlichungen in der Patentliteratur überhaupt erschienen. Die nach den GOLDSCHMIDTschen Werken erbauten Anlagen haben denn auch alle den gleichen Weg eingeschlagen und zum Teil wohl auch die dort gesammelten Erfahrungen benutzt. Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß man die Weißblechabfälle als Anoden in Natronlauge einhängt und elektrolysiert. Die Arbeitsweise ist kurz folgende: Die Abfälle werden zunächst zerschnitten und zu einer kompakten Masse zusammengestampft. Zwecks Reinigung von Fett, Farbe, Schmutz und Papier werden sie zuerst in einer starken Sodalösung, die durch Dampf geheizt wird, gründlich gekocht und nach dem Kochen gut mit Wasser abgespült. Hierauf werden sie in Körbe aus Eisendrahtgeflecht — etwa 50 *kg* Schnitzel in einen Korb — gepackt und in einen Elektrolyten von Ätznatron gebracht. Die Gitterkörbe ruhen seitlich auf Kupferstangen, die isoliert auf den Bädern angebracht und mit der positiven Stromleitung verbunden sind. Als Elektrolysiergefäß dienen am zweckmäßigsten Eisenbottiche, die zusammen mit eingehängten verzinnten Eisenblechen die einfachsten und billigsten Kathoden darstellen, während die in den Körben eingepackten Weißblechschnitzel als Anoden dienen. Der Elektrolyt wird ständig auf einer Temperatur von 70° gehalten. Die Spannung beträgt durchschnittlich 1,5 *V.* Nach MENNICKE (*Chem. Vorträge*, Bd. **6**, 1902) soll die Natronlauge bei Beginn der Elektrolyse höchstens 9% *NaOH*, entsprechend 7,7% Na_2O, enthalten. Diese Natronlauge hält man, wenn natürlich auch nicht im freien Zustande, während der Dauer des Betriebs aufrecht. Im einzelnen verteilt sich das Natron während der Elektrolyse wie folgt: 3—3,5% bilden freies Hydroxyd; 1—1,5% verbinden sich mit 3% SnO_2 oder 2,34% *Sn* zu Stannat; 1,7—2,8% werden an CO_2 gebunden. Es ist nun während des Betriebs vor allem darauf zu achten, daß der für 1,7—2,8% Na_2O erforderliche CO_2-Gehalt im Bade nicht überschritten wird, da sonst bereits in den Bädern Zinnsäure gefällt würde. Zur Vermeidung dieses Übelstandes macht sich eine häufige Regeneration der Lauge durch Kaustifizierung erforderlich. Im Verlaufe des Prozesses ist es nach MENNICKE besonders wichtig, daß man die Weißblechschnitzel wiederholt mit eisernen Gabeln gut aufarbeitet, damit dem Eindringen des Elektrolyten in die Mitte des Korbes keine natürlichen Widerstände entgegentreten. Ebenso muß man dafür Sorge tragen, daß die Abfälle stets ganz unter Lauge stehen. Unter normalen Verhältnissen bleibt jeder Einsatz 4—7^h bei geschlossenem Strom im Bade. Das Ergebnis der Elektrolyse ist ein je nach der Reinheit der Bleche pulver- bis schwammförmiges Zinn, das mit Kratzeisen von den Kathoden abgekratzt, gut gewaschen und unter Wasser aufbewahrt wird. Nach dem Auspressen und scharfen Trocknen wird es zu kompakten Massen zusammengepreßt und je nach Reinheit in einem Zinnbade oder einem Flammofen verschmolzen. Das Zinn enthält 2—3% *Pb*; auf dem entzinnten Eisen bleiben noch 0,1—0,2% *Pb.*

Angaben über Ausbringen und Stromverbrauch einer Weißblechentzinnungsanlage gibt JOH. HÄRDÉN (in Teknisk Tidskrift, Abt. Chemie u. Bergwesen, 27. Dezember 1916, 87—90 und *Metall u. Erz* **1917**, 46). Nach HÄRDÉN kann ein Satz von z. B. 6 Zellen mit 6 Körben zu je 30 *kg* pro Zelle mit einer Maschine von 15 *V* und 1500 *Amp.* betrieben werden. Eine derartige Anlage kann

bei Weißblechabfällen mit durchschnittlich 2% *Sn* jährlich bei 350 Arbeitstagen 3000 *t* Abfälle verarbeiten, wenn die Anlage täglich 22^h arbeitet und 2^h für Auswechseln der Körbe u. dgl. mehr gerechnet werden. Diese Abfälle würden abzüglich der Zinnaschen und etwa 0,1% *Sn* in Luftverlusten $47^1/_2$ *t* metallisches *Sn* liefern. Die Zellen verbrauchen zusammen etwa 12 *V* und 1200—1500 *Amp.*; für den Betrieb der Maschine dürften 25 *PS* verbraucht werden, somit für $47^1/_2$ *t* $25 \times 22 \times 350 =$ $= 192\,500$ *PSh* oder rund 4000 *PSh* für die *t*, oder für das *PS*-Jahr zu 8720^h erhält man 2,15 *t* metallisches *Sn*. Eine Rentabilität der sehr teuren Anlage ist nach HÄRDÉN nur dann möglich, wenn sie in großem Umfange angelegt ist oder ihre Anlehnung an eine bereits bestehende Zinnhütte findet, in der bereits eine Anzahl der Apparate zur Aufarbeitung von Zinnasche und zum Läutern von Rohzinn vorhanden ist.

Nach dem Entzinnungsverfahren mit basischem Elektrolyten arbeiteten neben GOLDSCHMIDT A. G., Essen, auch die nach dieser entstandenen Fabriken in Kempen am Rhein und V. D. LINDE, Krefeld, sowie viele kleinere Unternehmen in Deutschland, England, Holland und Amerika. Nach Mitteilungen von A. ERLENBACH (Beiträge zur Metallurgie. Festschrift zum 60. Geburtstage für PROF. DR. ING. e. h. H. GOLDSCHMIDT, Dresden 1921) haben die meisten der größeren Werke die im folgenden zu beschreibende Chlorentzinnung eingeführt.

Trockene Chlorentzinnung. Das Verfahren der trockenen Chlorentzinnung, das von J. WEBER erfunden wurde und von der GOLDSCHMIDT A. G., Essen, ausgeführt wird, beruht auf der Tatsache, daß absolut wasserfreies Chlor, in Berührung mit verzinnten Blechabfällen gebracht, nur das Zinn, nicht aber das Eisen chloriert nach der Gleichung:



$$Sn + 2\,Cl_2 = SnCl_4 + 127\,250\ Cal.$$

Das Verfahren konnte hiernach praktisch erst dann zur Ausführung kommen, als es gelang, Chlor billig herzustellen und dieses unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit mit den Weißblechabfällen in Reaktion zu bringen. Die Chemische Fabrik von GOLDSCHMIDT, die auch bei diesem Fabrikationszweig vor allen anderen bahnbrechend gewirkt hat (*D. R. P.* 176456), verfährt bei dieser Entzinnung wie folgt:

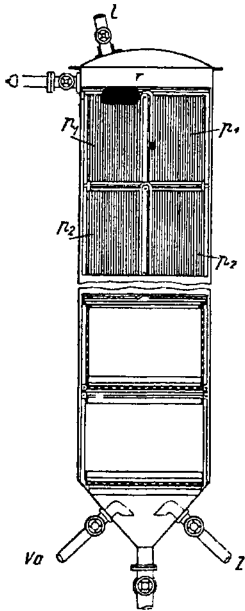


Abb. 253. Chlorentzinnung von Weißblech nach GOLDSCHMIDT.

Die durch Kochen mit Sodalösung gereinigten und getrockneten Weißblechabfälle werden zu Paketen von 50—60 *kg* in die Form gepreßt, wie sie nach der Entzinnung von den Stahlwerken verwendet werden können. Die Entzinnung selbst wird in einem großen Zylinder aus Schmiedeeisen, der bis 70 *t* Abfälle fassen kann, ausgeführt (Abb. 253). Indiesen Zylinder wird das Blech in der angeführten Paketform eingesetzt und alsdann Chlorgas mit einem bestimmten Überdruck (etwa $^3/_4$—2 *Atm.*) durch die Leitung *l* eingeführt. *Va* ist der Anschluß für die Vakuumleitung. Das Chlorgas verbreitet sich zunächst in dem freien Raume *r* über dem Paket p_1, verdünnt sich dort durch die im Raume befindliche Luft und wirkt verdünnt auf die unteren Pakete p_2 u. s. w. ein. Das Zinn dieser Pakete nimmt ständig Chlor auf, wodurch das Chlor-Luft-Gemisch weiter verdünnt wird, durch Zutritt frischen Chlors durch *l* aber gleichzeitig eine stete Anreicherung an Chlor erfährt. Ist alles Zinn in Chlorzinn übergeführt, der Prozeß also beendet, so kommt dies durch einen konstanten Druck im Zylinder zum Ausdruck. Das überschüssige Chlor wird alsdann in den zweiten Zylinder übergeführt, die Bleche durch Lufteintritt bei *Z* in den Zylinder gut vom Chlor gereinigt und das flüssige Chlorzinn abgelassen. Alsdann werden die Eisenbleche ausgehoben und gewaschen. An das Waschen schließt sich vorteilhaft eine Nachbehandlung in einem Bade von Alkalilauge an, um möglichst schöne mattgraue, unverrostete Bleche zu erhalten. Bei dem Verfahren der Chlorentzinnung ist im Verlaufe der Reaktion vor allem darauf zu achten, daß für genügende Kühlung der Zylinder Sorge getragen wird, da bei der Vereinigung von Zinn mit Chlor zu Chlorzinn 127250 *g-Cal.* Wärme frei werden, wodurch leicht,

infolge eintretender Überhitzung der Abfälle, Verbrennungen verursacht werden, die von wesentlich ungünstigem Einfluß auf die Ausbeute sind.

Auf demselben Prinzip, d. h. auf der Lösung des Zinns in Chlor zu Zinntetrachlorid, beruht auch das Verfahren von ELMER A. SPERRY (*A. P.* 874 040, 875 632 u. s. w.); jedoch weist dieses Verfahren die wichtige Modifizierung auf, daß feuchtes Chlor verwendet werden kann. SPERRY verwendet hydratisiertes Zinnchlorid in Tetrachloridlösung. Nach der Patentschrift hat es den Anschein, als ob, ohne Beeinträchtigung des Wirkungsgrades, fast so viel Wasser zugeführt werden kann, wie nötig ist, um das wasserfreie Tetrachlorid vollständig in das $3\,H_2O$-Hydrat überzuführen. Die so erzielte Lösung leitet die Elektrizität, und durch Benutzung der Weißblechabfälle als Anode und des äußeren Gefäßes als Kathode ist es nun nach SPERRY möglich, den Prozeß stark zu beschleunigen. Das wasserhaltige Chlor wird unter der Oberfläche der Flüssigkeit eingeleitet und das Abfallmaterial in kugelförmigen Körben in sie getaucht. Die Vorbereitungsarbeiten (Abschmelzen des Lotes, Entfernen organischer Stoffe durch Ätznatron, Waschen und Trocknen) sind dieselben, wie sie sonst üblich sind (A. C. HOPPER, *Chem. Trade Journ.* 77, 503 [1925]).

Um den Entzinnungsprozeß zu beschleunigen, schlagen verschiedene Patente vor, dem Chlor eine dieses verdünnende Flüssigkeit zuzusetzen; jedoch haben diese Verfahren keine technische Bedeutung erlangt.

DUBOIS und KAUFMANN bringen hierfür (*D. R. P.* 228 952) Tetrachlorkohlenstoff in Vorschlag. Aus der gesättigten Lösung wird das Zinn entweder durch Elektrolyse abgeschieden, wobei das entstehende Chlor zurückgewonnen wird, oder das Lösungsmittel abgedampft oder Wasser zugesetzt, so daß im letzteren Falle die Zinnsalze ausfallen. Noch schneller soll der Entzinnungsprozeß bei der Verwendung von Sulfurylchlorid als Verdünnungsmittel verlaufen (*D. R. P.* 247 967).

Um völlig wasserfreies Chlorgas zu erhalten, sättigen DÖRFLINGER in Huntington und die NIAGARA ALKALI Co., New York, nach dem *A. P.* 1 055 617 wasserfreies Zinnchlorid mit Chlor, wodurch dieses völlig entwässert wird. Das Chlor tritt alsdann in einen mit Innenkühlung versehenen Apparat, der mit Weißblechabfällen gefüllt ist. Die Entzinnung erfolgt hier bei einer Temperatur, die 35° nicht übersteigt.

Man hat auch vorgeschlagen, zur Entzinnung der Weißblechabfälle ein Chlor-Luft-Gemisch zu verwenden, um die Heftigkeit der Einwirkung des Chlors auf die Abfälle zu vermindern. Nach einem der CHEMISCHEN FABRIK V. D. LINDE M. B. H. und G. V. D. LINDE in St. Tönis bei Krefeld geschützten Verfahren (*D. R. P.* 287 415) wird durch nachfolgend beschriebene Anordnung ein für eine gleichmäßige und vollkommene Entzinnung brauchbares Gasgemisch erzeugt unter gleichzeitiger Verminderung des Anbrennens der Weißblechabfälle. Die Erfindung besteht darin, daß ein Chlor-Luft-Gemisch von geeignetem Konzentrationsverhältnis durch eine besonders geleitete Diffusion hergestellt und alsdann auf die Weißblechabfälle geführt wird.

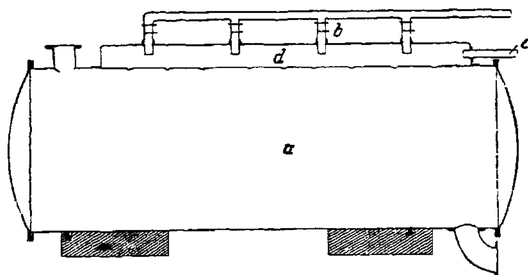


Abb. 254. Apparat zur Entzinnung von Weißblech mit Chlor nach *D. R. P.* 287 415 der CHEMISCHEN FABRIK VON DER LINDE M. B. H.

Die Diffusion wird derart geleitet, daß man Chlor durch *b* in einen dem Reaktionsraum *a* (Abb. 254) vorgelagerten und mit diesem in Verbindung stehenden Raum *d* einströmen läßt, der zur Vergrößerung der Oberfläche mit lufterfüllten Verteilungskörpern (z. B. GUTTMANNschen Hohlkugeln) angefüllt ist. Die nun in *d* eintretende Chlorwolke umströmt die mit Luft gefüllten Verteilungskörper, so daß deren Luftinhalt vermöge des geringen Molekulargewichts der Luftgase mit großer Lebhaftigkeit in die Chloratmosphäre hineindiffundiert und sie verdünnt. Das entstandene Chlor-Luft-Gemisch wird jetzt regelmäßig auf das zu entzinnende Material verteilt, das in Form von Paketen in einem offenen Entzinnungsbehälter mit Schwefelsäureverschluß *c* untergebracht ist. Durch die infolge der Zinnchloridbildung entstehende Druckverminderung wird durch den Schwefelsäureverschluß Luft aus der Atmosphäre angesaugt. Schließt man den Schwefelsäureverschluß nicht unmittelbar an den Reaktionsraum, sondern an den die Verteilungskörper enthaltenden Vorraum an, dann wird die eingesaugte Luft sofort wieder die Verteilungskörper anfüllen, worauf sich der beschriebene Vorgang beim nächsten Einlassen von Chlor wiederholt. Das Trocknen, Chlorieren und Waschen kann in demselben Gefäß ohne Druck durchgeführt werden.

Verwendung. Zinn allein und in Legierung mit anderen Metallen wird in der Industrie überaus vielseitig benutzt. Fast die Hälfte der Zinnproduktion verbraucht das seit 1620 bekannte Weißblech (Bd. VII, 515), das 2–3% Zinn auf der Oberfläche enthält und gegen chemische Einflüsse viel haltbarer als reines bzw. verzinktes Eisen ist. Auch Gebrauchsgegenstände, wie kupferne Kessel, werden mit einer schützenden Zinnschicht versehen. Von den Zinnlegierungen sind in erster Linie diejenigen mit Blei zu erwähnen. Zinnsoldaten enthalten etwa 50% Blei, Orgelpfeifen 30%, und für Eß- und Trinkgeschirre sind 10% Blei zugelassen. Wichtig sind ferner die Lagermetalle (Bd. VII, 267), die zinnhaltigen Lötmittel (Bd. VII, 382), insbesondere das Weichlot, die Bronzen (Bd. II, 700) und das für Kunst und Gebrauchsgegenstände viel benutzte Britanniametall (Bd. II, 667). Große Mengen Zinn werden ferner durch Auswalzen in Zinnfolie (Stanniol) verwandelt, die zum Einpacken und Aufbewahren der verschiedensten Lebensmittel und anderer Gebrauchsgegenstände verwendet wird.

Über die Herstellung von Argentine (Zinnschwamm) s. Bd. I, 576.

Über die Verwendung von Zinn zur Herstellung von Zinnverbindungen s. Bd. X, 760.

Wirtschaftliches. 1. Zinn-Bergwerksproduktion: Die geographische Verteilung der Zinnerzproduktion in der Welt hat sich im Verlaufe der letzten Jahre, gemessen am letzten Vorkriegsjahrfünft, kaum verändert. Die weitaus bedeutendsten Produktionsgebiete sind immer noch die Halbinsel Malakka mit den föderierten und unföderierten Malayenstaaten sowie Siam und Niederländisch-Indien. Rund 67% der Zinnerzproduktion der Welt stammen im Durchschnitt der letzten 5 Jahre aus diesen Gebieten. Das nächst wichtige Produktionsgebiet ist Bolivien, das im letzten Jahrfünft rund 23% der Zinnerzproduktion der Welt lieferte. Neben diesen beiden Produktionsgebieten kommt nur noch Nigerien mit einem Anteil von rund 7% der Weltzinnproduktion in Frage. Unter allen Produktionsgebieten hat Nigerien, in dem hier näher betrachteten Zeitraum, seine Zinnerzförderung am relativ stärksten erhöht. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt eine genaue Aufstellung über die Bergwerksproduktion von Zinn in den einzelnen Weltteilen bzw. Ländern.

Tabelle 1. Bergwerksproduktion von Zinn in 1000 metr. *t*.

	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Europa	3,2	0,9	0,6	1,1	2,1	2,5	3,0	4,1	3,7	4,2	3,2	1,2
Malayenstaaten	40,0	37,7	38,1	40,3	46,8	48,9	48,6	55,2	65,5	70,5	65,0	53,5
Niederländisch-Indien	16,0	18,8	27,0	26,0	32,0	33,2	33,5	33,9	35,5	36,3	34,9	28,7
China	12,0	11,3	14,0	7,9	7,0	8,9	6,6	6,2	6,9	6,9	6,6	6,4
Siam	8,0	7,0	6,0	6,4	7,6	6,9	7,1	7,6	7,7	10,1	11,7	12,6
Übriges Asien	1,9	1,7	1,8	1,7	1,8	1,7	3,0	3,1	3,7	4,4	4,5	4,8
Asien	77,9	76,5	86,9	82,3	95,2	99,6	98,8	106,0	119,3	128,2	122,7	106,0
Afrika	8,1	6,6	6,4	7,2	7,8	8,0	9,2	10,9	12,0	13,4	10,7	8,3
Bolivien	29,5	17,7	32,1	30,3	32,1	32,7	30,5	36,4	42,1	47,1	38,8	31,2
Übriges Amerika	0,6	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,9
Amerika	30,1	18,1	32,4	30,6	32,3	32,9	30,7	36,6	42,3	47,3	39,2	32,1
Australien	4,3	3,2	2,7	3,1	3,2	3,2	3,2	3,0	3,2	2,3	1,6	1,5
Produktion	123,6	105,3	129,0	124,3	140,6	146,2	144,9	160,6	180,5	195,4	177,8	149,1

2. Zinn-Hüttenproduktion. Die Zinnhüttenindustrie verteilt sich geographisch im wesentlichen auf 2 Gebiete: einmal die Straits Settlements und Banka, wo der größere Teil der malayischen und der niederländisch-indischen Erze verhüttet werden, und dann England, wo im wesentlichen die bolivianischen und nigerischen Erze zur hüttenmännischen Verarbeitung gelangen. Daneben spielen die deutsche, die chinesische und neuerdings die holländische Zinnhüttenindustrie nur eine bescheidene Rolle. An dieser Struktur hat auch die Entwicklung in den Nachkriegsjahren nichts wesentliches geändert. Bemerkenswert ist höchstens der starke Rückgang der aber relativ unbedeutenden australischen Zinnhüttenindustrie. Tabelle 2 gibt ein genaues Bild über die Hüttenproduktion von Zinn in den einzelnen Weltteilen und Ländern.

3. Zinn-Rohmetallverbrauch. Der Zinnverbrauch der Welt verteilt sich im Jahresdurchschnitt 1926–1930 zu rund 49% auf den amerikanischen Kontinent und hier im wesentlichen auf die Vereinigsten Staaten, zu rund 42% auf Europa, zu rund 7% auf Asien (China und Japan) und

zu je rund 1% auf Australien und Afrika. Auffallend ist die relativ starke Verbrauchszunahme in den Vereinigten Staaten gegenüber der Vorkriegszeit. Von den rund 45000 *t*, um die der Zinnverbrauch in der Welt im Jahresdurchschnitt 1926–1930 gegenüber dem Jahresdurchschnitt 1909–1913 zugenommen hat, entfallen allein rund 32000 *t* oder 71% auf Amerika. Die Zunahme des europäischen Zinnverbrauchs im gleichen Zeitraum ist bei weitem nicht so groß. Einen Überblick über den Verbrauch von Rohzinn in den einzelnen Weltteilen und Ländern gibt Tabelle 3. Eine vergleichende Übersicht über Produktion und Verbrauch in den einzelnen Weltteilen und Ländern gibt Tabelle 4. Die Tabellen 5, 6 und 7 geben eine getrennte Übersicht über Bergwerksproduktion, Hüttenproduktion, Rohmetallverbrauch, Einfuhr und Ausfuhr von Zinn in Deutschland, Großbritannien und den Vereinigten Staaten von Amerika. (Die vorstehenden Ausführungen und Tabellen sind den „Statistischen Zusammenstellungen über Aluminium, Blei, Kupfer, Zinn u. s. w. der METALL-GESELLSCHAFT A. G. Frankfurt, 32. Jahrgang 1920–1930, entnommen.)

Tabelle 2. Hüttenproduktion von Zinn in 1000 metr. *t*.

	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Großbritannien	21,3	13,3	24,0	29,8	34,8	42,0	40,4	41,0	50,0	58,0	49,0	38,0
Deutschland	3,0	2,9	3,4	2,4	2,5	1,0	2,2	5,4	7,0	4,0	5,0	3,5
Übriges Europa	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	1,5	2,2	1,6	2,1	3,2	3,8
Europa	24,5	16,6	27,9	32,7	37,8	43,6	44,1	48,6	58,6	64,1	57,2	45,3
Indien	69,4	63,5	69,1	74,0	88,0	90,7	93,5	93,9	110,8	120,7	112,1	102,3
China	10,7	11,3	14,0	7,9	7,0	8,9	6,6	6,2	6,9	6,9	6,6	6,4
Japan	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,8
Asien	80,3	75,1	83,4	82,2	95,3	100,0	100,6	100,7	118,2	128,2	119,4	109,5
Vereinigte Staaten	13,2	10,5	10,0	6,8	0,4[1]	–[1]	–[1]	–[1]	–[1]	–[1]	–[1]	–[1]
Bolivien	–	0,1	0,2	–	–	0,1	–	–	–	–	–	–
Amerika	13,2	10,6	10,2	6,8	0,4	0,1	–	–	–	–	–	–
Australien	4,2	3,0	2,7	3,1	3,2	3,2	3,2	3,0	3,2	2,3	1,6	1,5
Produktion	122,2	105,3	124,2	124,8	136,7	146,9	147,9	152,3	180,0	194,6	178,2	156,3

[1] Die Zinnhütten der Vereinigten Staaten lagen in den Jahren 1924–1931 still.

Tabelle 3. Verbrauch von Rohzinn in 1000 metr. *t*.

	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931
Großbritannien	19,1	7,7	21,5	16,9	21,0	25,3	19,0	21,9	29,3	25,2	19,8	19,0
Deutschland	7,3	10,2	10,1	6,5	8,4	11,1	8,3	15,3	14,6	16,4	14,6	12,0
Frankreich	5,3	6,6	8,2	9,2	11,0	11,1	11,4	8,7	11,5	12,3	12,4	11,0
Deutschösterreich	3,0	0,7	1,2	1,1	0,5	1,0	0,9	1,0	1,3	1,1	0,9	0,9
Italien	2,1	3,4	2,9	2,9	3,9	4,3	4,2	4,1	4,0	5,0	4,4	3,5
Rußland	0,2	0,3	0,4	1,2	1,2	2,0	2,5	4,0	5,0	4,5	6,0	4,5
Belgien	1,9	1,4	1,3	1,2	1,0	0,5	0,7	1,5	1,3	1,4	1,5	0,9
Skandinavien	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,2	1,5	1,7	1,9	2,4	2,5	2,0
Schweiz	1,0	0,9	1,0	1,2	1,4	1,5	1,3	2,0	2,0	2,2	2,3	1,4
Spanien	1,2	0,8	1,2	1,1	1,7	1,5	1,6	1,4	1,6	1,8	1,9	1,7
Niederlande	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0	1,7	0,9	0,7
Übriges Europa	1,6	1,5	1,7	2,5	3,8	3,0	4,0	4,4	4,6	5,0	4,5	4,4
Europa	44,5	35,4	51,5	45,8	55,9	63,0	56,2	67,0	78,1	79,0	71,7	62,0
China	6,0	4,5	5,0	5,0	10,0	8,0	10,2	11,0	11,3	11,5	9,9	9,3
Übriges Asien	3,0	3,5	3,5	4,0								
Asien	9,0	8,0	8,5	9,0	10,0	8,0	10,2	11,0	11,3	11,5	9,9	9,3
Afrika	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	1,0	1,5	1,1	1,1	1,2	1,0	1,5
Vereinigte Staaten	69,5	34,9	68,1	77,6	64,3	77,2	77,2	70,3	76,7	86,1	75,0	63,8
Übriges Amerika	2,0	1,5	2,0	2,6	4,0	3,0	3,8	5,2	5,3	5,2	4,7	1,2
Amerika	71,5	36,4	70,1	80,2	68,3	80,2	81,0	75,5	82,0	91,3	79,7	67,9
Australien	1,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,5	1,6	1,7	1,8	1,4	1,4	1,2
Verbrauch	127,0	81,5	131,6	136,5	135,9	153,7	150,5	156,3	174,3	184,4	163,7	141,9

Tabelle 4. Vergleich von Produktion und Verbrauch in den einzelnen Erdteilen.

In den Jahren	Zinninhalt in 1000 metrischen *t*																	
	Afrika			Amerika			Asien			Australien			Europa			Summe		
	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch
1909–1913	3,8	–	0,5	22,4	0,6	50,2	84,0	84,8	6,2	6,6	5,4	1,1	5,2	29,9	62,8	122,0	120,7	120,8
1913	5,4	–	0,5	27,2	0,3	48,4	89,8	92,2	8,7	7,9	4,8	1,4	5,4	35,2	70,1	135,7	132,5	129,1
1914–1918[1]	7,6	–	0,5	25,1	3,6	64,5	87,4	91,8	7,3	5,4	4,0	1,4	4,6	28,3	47,9	130,1	127,7	121,6
1919–1923[1]	7,1	–	0,5	28,3	10,6	62,5	80,7	80,6	8,6	3,5	3,4	1,5	1,8	25,4	44,5	121,4	120,0	117,6
1924–1928[1]	9,6	–	1,1	34,9	0,1	77,4	103,8	103,0	10,1	3,2	3,2	1,5	3,1	46,5	64,0	154,6	152,8	154,1
1924	7,8	–	0,7	32,3	0,4	68,3	95,2	95,3	10,0	3,2	3,2	1,0	2,1	37,8	55,9	140,6	136,7	136,9
1925	8,0	–	1,0	32,9	0,1	80,2	99,6	100,0	8,0	3,2	3,2	1,5	2,5	43,6	63,0	146,2	146,9	153,7
1926	9,2	–	1,5	30,7	–	81,0	98,8	100,6	10,2	3,2	3,2	1,6	3,0	44,1	56,2	144,9	147,9	150,5
1927	10,9	–	1,1	36,6	–	75,5	106,0	100,7	11,0	3,0	3,0	1,7	4,1	48,6	67,0	160,6	152,3	156,3
1928	12,0	–	1,1	42,3	–	82,0	119,3	118,2	11,3	3,2	3,2	1,8	3,7	58,6	78,1	180,5	180,0	174,3
1929	13,4	–	1,2	47,3	–	91,3	128,2	128,2	11,5	2,3	2,3	1,4	4,2	64,1	79,0	195,4	194,6	184,4
1930	10,7	–	1,0	39,2	–	79,7	122,7	119,4	9,9	2,0	1,6	1,4	3,2	57,2	71,7	177,8	178,2	163,7
1931	8,1	–	1,5	32,1	–	67,9	106,0	109,5	9,3	1,5	1,5	1,2	1,2	45,3	62,0	149,1	156,3	141,9

[1] Fünfjahrdurchschnitt.

Tabelle 5. Deutschland.

In den Jahren	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Einfuhr	Ausfuhr
	1000 *kg* (1 metrische *t*) Zinninhalt				
1921 . .	80	2 900	10 200	8 260	1 000
1922 . .	80	3 400	10 100	8 226	1 467
1923 . .	100	2 400	6 500	5 565	1 509
1924 . .	100	2 500	8 400	8 799	2 918
1925 . .	100	1 000	11 100	12 944	2 769
1926 . .	100	2 200	8 300	10 646	4 485
1927 . .	100	5 400	15 300	15 765	5 917
1928 . .	100	7 000	14 600	13 411	5 807
1929 . .	100	4 000	16 400	17 525	5 067
1930 . .	100	5 000	14 600	14 640	4 997
1931 . .	100	3 500	12 000	13 500	5 000

Tabelle 6. Großbritannien.

In den Jahren	Bergwerks-produktion	Hütten-produktion	Rohmetall-verbrauch	Einfuhr	Ausfuhr
	1000 *kg* (1 metrische *t*) Zinninhalt				
1921 . .	800	13 300	7 700	21 301	25 252
1922 . .	500	24 000	21 500	25 069	28 509
1923 . .	1 000	29 800	16 900	14 419	29 232
1924 . .	2 000	34 800	21 000	17 127	29 536
1925 . .	2 400	42 000	25 300	16 174	35 779
1926 . .	2 400	40 400	19 000	14 024	36 785
1927 . .	2 500	41 000	21 900	14 204	32 360
1928 . .	2 800	50 000	29 300	16 636	31 706
1929 . .	3 300	58 000	25 200	14 926	42 969
1930 . .	2 500	49 000	19 800	12 133	30 900
1931 . .	600	38 000	19 000	12 400	17 600

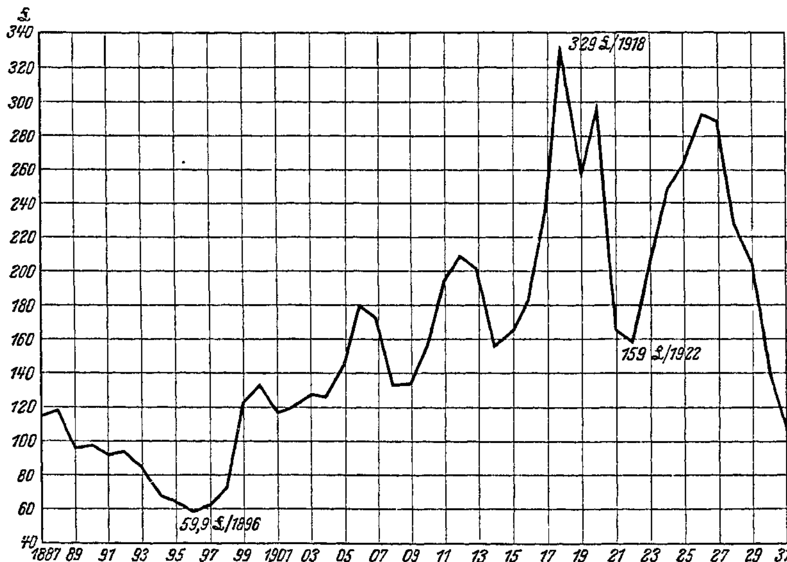


Abb. 255. Jahresdurchschnittspreise von Zinn in London 1887–1931 in £ für 1 long *t* = 1016 *kg*. Die Pfundentwertung wurde 1931 durch Umrechnung des £ in $ ausgeschaltet.

Tabelle 7. Vereinigte Staaten von Amerika.

In den Jahren	Bergwerksproduktion	Hüttenproduktion	Rohmetallverbrauch	Einfuhr	Ausfuhr	In den Jahren	Bergwerksproduktion	Hüttenproduktion	Rohmetallverbrauch	Einfuhr	Ausfuhr
	1000 kg (1 metrische t) Zinninhalt						1000 kg (1 metrische t) Zinninhalt				
1921 . . .	4	10 500	34 900	24 563	–	1927 . . .	–	[1]	70 300	72 283	2 300
1922 . . .	1	10 000	68 100	61 158	1 100	1928 . . .	–	[1]	76 700	79 222	1 600
1923 . . .	2	6 800	77 600	69 789	1 100	1929 . . .	–	[1]	86 100	88 525	2 000
1924 . . .	–	400	64 300	66 101	1 000	1930 . . .	–	[1]	75 000[2]	82 030	2 300
1925 . . .	–	[1]	77 200	77 875	900	1931 . . .	–	[1]	63 800	67 100	1 700
1926 . . .	–	[1]	77 200	78 398	2 000						

[1] Die Zinnhütten der Vereinigten Staaten lagen still.
[2] Schätzung, da der sich rechnungsmäßig ergebende Verbrauch zu hoch erscheint.

Zinnpreise und Bewertung von Zinn. Die Preise für Zinn sind von jeher den allergrößten Schwankungen unterworfen gewesen, und das Metall war stets der Gegenstand lebhafter Spekulationen. Maßgegend für die Zinnpreise sind die Notierungen des Londoner und New Yorker Zinnmarktes. Die Durchschnittspreise des Londoner Marktes für 1 long $t = 1016$ kg in den Jahren 1887 bis 1931 sind aus Abb. 255 ersichtlich.

In Deutschland betrug der Preis für 100 *kg* Zinn lt. Hamburger Notierungen (nach Metall-Wirtschaft 1930 und 1931):

Ende Dezember 1929 . .	361,50 RM. je 100 *kg*	Durchschnitt Januar 1931 . .	240 RM. je 100 *kg*
„ Juni 1930	280–286 „ „ 100 „	„ Dezember 1931 .	190 „ „ 100 „
„ Dezember 1930 . .	233–239 „ „ 100 „	„ Mai 1932 . . .	182 „ „ 100 „

Banka-Zinn ist das reinste Handelszinn. Es enthält mehr als 99,9% *Sn*. Diesem praktisch gleichwertig ist Straitszinn. Nach der englischen Einteilung unterscheidet man (nach F. LUDLOF, Werkstoffhandb. für Nichteisenmetalle L 1) bei Markenzinn:

Kl. *A* 1 mit meist 99,9% *Sn* (z. B. 99,961 *Sn*, 0,019 *Fe*, 0,014 *Pb*, 0,006 *Cu*).
Kl. *A* 2 mit mindestens 99,75 *Sn* (z. B. 99,76 *Sn*, Spur *Fe*, 0,24 *Cu*).
Kl. *B* gewöhnliches Zinn (z. B. 98,64 *Sn*, Spur *Fe*, 0,2 *Pb*, 1,16 *Cu*).

Mit Ausnahme der nach Marken gehandelten ausländischen Sorten ist Zinn durch den DEUTSCHEN NORMEN-AUSSCHUSZ, Berlin, folgendermaßen genormt (DIN 1704 April 1925):

Bezeichnung von Zinn mit 99% Reingehalt *Sn* 99 DIN 1704.
Die Bezeichnung (Kurzzeichen) ist einzugießen oder aufzuschlagen.

Benennung	Kurzzeichen	*Sn* in Prozenten		Zulässige Beimengungen in Prozenten			
		Reinheit Grad	zulässige Abweichung	*Fe*	*Zn*	*Al*	
Zinn 99,75	*Sn* 99,75	99,75	– 0,05	0,015	0	0	Für die anderen Beimengungen, wie *Pb*, *Cu* u. s. w., wird keine Vorschrift aufgenommen
Zinn 99,50	*Sn* 99,50	99,50	– 0,1	0,015	0	0	
Zinn 99	*Sn* 99	99,00	– 0,1	0,025	0	0	
Zinn 98	*Sn* 98	98,00	– 0,2	0,025	0	0	

Spez. Gew. 7,28–7,33 kg/dm^3. Lieferart in Blöcken, Barren oder Platten nach Gewicht.

Literatur: R. BECK, Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin 1922. — BORCHERS, Elektrometallurgie. Leipzig 1903. – BORCHERS, Hüttenwesen. Halle 1908. – V. TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Leipzig 1929, Bd. II. – KESSNER, Ausnutzung und Veredlung deutscher Rohstoffe. Berlin 1921. — F. KLOCKMANN, Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1903. – CH. L. MANTELL, Tin Describes occurence, properties, analysis and general industrial applications of tin and its compounds. New York 1929. – H. MENNICKE, Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie Halle 1910. – B. NEUMANN, Die Metalle. Halle 1904. – SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde. Berlin 1901. *P. Müller.*

Zinnlegierungen. Zinn wird als Grundmetall für Legierungen vorzugsweise verwendet wegen seiner leichten Bearbeitbarkeit, seiner chemischen Beständigkeit und seiner schönen weißen Farbe. Das Legieren erfolgt, um die geringe Härte und Festigkeit des reinen Zinns zu erhöhen, zum Teil auch von dem Gesichtspunkt der Verbilligung aus. Als wesentlichste Zusatzmetalle kommen in Frage Blei und Antimon, ferner in geringen Mengen auch Kupfer. Konstitution der Zinnlegierungen s. Legierungen (Bd. **VII**, 296). Technisch sind 3 große Gruppen von Zinnlegierungen wichtig, u. zw.: 1. Weichlote, s. Löten (Bd. **VII**, 381); 2. Weißlagermetalle, s. Lagermetalle (Bd. **VII**, 266); 3. Britanniametall (Bd. **II**, 667). *E. H. Schulz.*

Zinnober s. Bd. VIII, 628.

Zinnverbindungen. Im folgenden sollen die wichtigsten, in größerem Maßstabe dargestellten Zinnverbindungen behandelt werden, soweit es nicht in früheren Bänden dieses Werkes geschehen ist.

Zinnacetate s. Bd. **IV**, 680. Verwendung als Ätzmittel in der Druckerei s. Bd. **III**, 805, 820.

Zinnchloride. *a)* Zinnchlorür, Zinndichlorid, $SnCl_2$, ist eine weiße, krystallinische, fettglänzende Masse von muscheligem Bruch, auch Zinnbutter genannt, die gegen 250° schmilzt und bei 606° siedet, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester. Mit Wasser verbindet sie sich zu dem Dihydrat. Umgekehr erhält man sie aus letzterem durch Entwässern und nachfolgende Destillation. Die Verbindung entsteht ferner unter anderm durch Erhitzen von Zinn im Chlorwasserstoffstrom.

Das Dihydrat, $SnCl_2+2H_2O$, das Zinnsalz des Handels, bildet wasserhelle monokline Säulen oder auch Oktaeder, nicht zerfließlich, welche beim Erhitzen oder im Vakuum über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser verlieren. *Schmelzp.* 37,7–40,5°; $D^{15,5}$ 2,710; leicht löslich in Wasser und Alkohol, gut löslich in Äther und in Eisessig. Bei 15° lösen sich 26,98 *g* Zinnchlorür in 100 Tl. Wasser. Die folgende Tabelle gibt die *spez. Gew.* wässeriger Lösungen verschiedenen Prozentgehaltes an (G. TH. GERLACH, *Ztschr. analyt. Chem.* 8, 253 [1896]; *Dinglers polytechn. Journ.* **186**, 131).

In 100 Tl. Lösung sind enthalten:

Gew.-Tl. $SnCl_2+2H_2O$	*Gew.-Tl.* $SnCl_2$	D^{15}_{15}	*Gew.-Tl.* $SnCl_2+2H_2O$	*Gew.-Tl.* $SnCl_2$	D^{15}_{15}
5	4,198	1,0331	45	37,786	1,3850
10	8,397	1,0684	50	41,984	1,4451
15	12,595	1,1054	55	46,183	1,5106
20	16,794	1,1442	60	50,381	1,5823
25	20,992	1,1855	65	54,579	1,6598
30	25,190	1,2300	70	58,778	1,7452
35	29,389	1,2779	75	62,976	1,8399
40	33,587	1,3298	80	67,175	1,9455

Die Lösung des Salzes in wenig Wasser ist klar. Beim Verdünnen trübt sie sich unter Abscheidung des basischen Salzes, $Sn(OH)Cl$. Die Löslichkeit in Wasser wird durch wenig Salzsäure vermindert, durch viel Salzsäure erhöht. Ein Zusatz von Salzsäure (wie auch Weinsäure, Ammoniumchlorid u. s. w.) macht die Lösung haltbar. Zutritt von Luft führt Oxydation herbei: $3SnCl_2+H_2O+O=SnCl_4+$ $+2Sn(OH)Cl$; anscheinend geschieht dies jedoch nur in Gegenwart sauerstoffübertragender Substanzen. Durch Abschluß der Luft oder Zusatz von etwas Zinn kann man dem Oxydationsprozeß vorbeugen, während geringe Mengen Permanganat oder Bichromat ihn beschleunigen. Beschleunigend wirken unter anderm auch Kautschuk, Schwefel, Ferrosulfat und Cuprisulfat, hemmend Mangansalze, einige Alkaloide und Kaliumcyanid. Zinnchlorür ist ein starkes Reduktionsmittel. Es reduziert unter anderm Salpetersäure zu Stickoxyden, Hydroxylamin und Ammoniak, Arsensäure zu arseniger Säure, Ferri- zu Ferrosalzen, Chromate zu Chromiverbindungen, Manganate zu Manganosalzen, Mercuri- zu Mercurosalzen und metallischem Quecksilber, fällt Silber und Gold als Metalle aus ihren Salzen aus. Nitroverbindungen werden zu Aminen, Diazoniumsalze zu Hydrazinsalzen reduziert.

Die Darstellung erfolgt durch Auflösen von Zinn in Salzsäure. Reines Metall löst sich langsamer als mit Fremdmetallen verunreinigtes. Namentlich Kupfer beschleunigt die Auflösung. Deshalb sind kupferne Gefäße zum Lösen des Metalls besonders geeignet; nur muß man stets für Anwesenheit von überschüssigem Zinn sorgen, anderenfalls auch Kupfer in Lösung geht. Man braucht auf 200 *kg* granuliertes Zinn etwa 380 *kg* Salzsäure von 22° *Bé*, die man erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei etwa 70° einwirken läßt. Die 85–78° *Bé* starke Lösung wird zur Krystallisation gebracht, die von den ausgeschiedenen Krystallen abgeschleuderte Lauge in kupfernen Schalen konzentriert.

Das Salz spielt hauptsächlich als Reduktionsmittel eine Rolle. Wichtig ist daher die Regenerierung des oxydierten Salzes. Am einfachsten reduziert man das gebildete Chlorid mit metallischem Zinn. Die Reduktion mit Wasserstoff betreffen die *D. R. P.* 281 004, 281 094, 291 922. Nach *D. R. P.* 302 040 und *A. P.* 1 597 653 [1926] soll die Lösung elektrolytisch reduziert werden. Die Herstellung von Zinnchlorürlösung aus den phosphathaltigen Zinnpasten, den Abfällen von der Seidenfärberei beschreiben die *D. R. P.* 274 045, 302 497, 305 554. Vgl. auch G. BUFFIELD (*Chem. metallurg. Engin.* **35**, 607 [1928]).

Analytisches. Ist das Zinnsalz schon stark oxydiert, so scheidet es beim Lösen in Wasser einen starken Niederschlag ab. Eine mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Probe darf beim Abdampfen keinen erheblichen Rückstand, der auf Verfälschung mit Fremdsalzen hinweist, hinterlassen. Ein beliebtes Verfälschungsmittel ist Magnesiumsulfat, leicht erkenntlich an seiner Unlöslichkeit in Alkohol. Den Gehalt ermittelt man durch eine Zinnbestimmung oder durch Titration mit $n/_{10}$-Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbicarbonat übersättigter Lösung. Bei reinen Zinnchlorürlösungen genügt die Bestimmung des *spez. Gew.* zur Ermittlung des Gehaltes.

Verwendung. Zinnsalz dient als Reduktionsmittel (Bd. **VIII**, 678) und besonders in der Druckerei zum Ätzen von Farbstoffen (Bd. **III**, 873). In der Färberei dient es zur Erzeugung von Cochenillescharlach (Bd. **V**, 37) und zur Herstellung von Kreuzbeerenlack (Bd. **V**, 139). Es ist weiter Ausgangsmaterial anderer Zinnverbindungen, wie Zinnacetat, Stannohydroxyd u. s. w. (s. u.), einiger Farben, wie Molybdänblau (Bd. **VII**, 657) und Goldpurpur (Bd. **IV**, 826). Es wird fernerhin benutzt zum Verzinnen in der Galvanotechnik (Bd. **V**, 499). In der Analyse dient Zinnchlorür, in Salzsäure gelöst (BETTENDORFs Reagens), zum Nachweis von arseniger Säure und Arsensäure, die es zu Arsen reduziert, sowie zur Bestimmung organischer Farbstoffe (Bd. **V**, 93).

b) Zinntetrachlorid, Zinnchlorid, früher Spiritus fumans Libavii genannt, $SnCl_4$, ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend, vom Gefrierpunkt -33^0; Kp_{760}: 114^0; D^0 2,27. Es löst viele Substanzen, wie Phosphor, Schwefel, Jod u. s. w., auf. Mit Schwefelkohlenstoff ist es mischbar. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu einer Reihe von Hydraten mit 2, 3, 4, 5, 8 und 9 H_2O, von denen das Trihydrat (monokline Krystalle, bei 80^0 schmelzend) und das Pentahydrat am bekanntesten sind.

Das Pentahydrat, $SnCl_4 + 5\,H_2O$, bildet weiße, undurchsichtige, spitze Krystalle, zerfließlich, bei etwa 60^0 schmelzend. Sie geben im Vakuum $3\,H_2O$ ab. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser. Die Lösung ist weitgehend hydrolysiert, enthält aber auch die komplexe Säure H_2SnCl_6. Beim Kochen zersetzt sich die verdünnte Lösung unter Abscheidung von Metazinnsäure, H_2SnO_3 (s. S. 764). Über *spez. Gew.* und Prozentgehalt wässeriger Zinntetrachloridlösungen s. G. TH. GERLACH, *Dinglers polytechn. Journ.* **178**, 49, und P. HEERMANN, *Chem.-Ztg.* **31**, 680 [1907].

Mit Alkalichloriden, Ammonchlorid und Chlorhydraten organischer Basen gibt Zinntetrachlorid gut krystallisierte Doppelsalze, die sich von der eben genannten Säure H_2SnCl_6 ableiten. Die Doppelsalze organischer Basen krystallisieren oft aus, wenn man die entsprechenden Nitroverbindungen mit Zinnchlorür (Zinn) und Salzsäure reduziert.

Darstellung. Die wichtigste Gewinnungsmethode ist die aus Weißblechabfällen, welche man durch Behandlung mit Chlor entzinnt (s. Zinn, S. 754). Doch kann natürlich auch reines Zinn Ausgangsmaterial sein. Man behandelt es in gußeisernen Apparaten mit Chlor (E. A. SPERRY, *Journ. Soc. chem. Ind.* **27**, 312 [1908]; *Chem.-Ztg.* **32**, 318 [1908]; *Ztschr. angew. Chem.* **20**, 1373 [1907]). Beim Arbeiten im kleinen überschichtet man das Zinn zweckmäßig mit etwas Zinntetrachlorid, bevor man das Gas einwirken läßt (R. LORENZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **10**, 44 [1895]).

Nach einem früher an einzelnen Stellen auch zur Entzinnung angewandten Verfahren (*D. R. P.* 184 494) wird metallisches Zinn abwechselnd mit Zinnchlorürlösung und Chlor behandelt. Das *D. R. P.* 389 469 behandelt eine zur Chlorierung von Zinnmasseln geeignete wassergekühlte Retorte. Diese ist mit geringer Neigung derartig verlegt, daß bei ausgiebiger Kühlwirkung das flüssige Chlorzinn sofort aus der Reaktionszone abgeleitet und das Abfließen von etwa geschmolzenem Zinn verhindert wird. Nach *A. P.* 1 777 132 [1930] leitet man Chlor in geschmolzenes Zinn. Aus Zinnchlorür erhält man das Tetrachlorid durch Chlorieren oder durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Man versetzt 80 Tl. Zinnsalzlösung von 50^0 *Bé* (erhalten durch Lösen von je 35 Tl. Zinnsalz

in 20 Tl. Wasser) mit 48 Tl. Salzsäure von 10° *Bé* in einem großen Tontopf und trägt allmählich 8 Tl. krystallisiertes Kaliumchlorat unter gutem Rühren ein. Es resultiert dann eine 41° *Bé* starke Zinntetrachloridlösung.

Man kann auch vom Zinnoxyd ausgehen und es in Salzsäure lösen, eindampfen und mit Erdalkalichloriden das Zinnchlorid abdestillieren (*D. R. P.* 33925), oder man unterwirft das Oxyd direkt der Destillation mit Erdalkalichlorid (*D. R. P.* 31550). Durch Überleiten von Chlor über ein Gemisch von Zinnoxyd und Kohle erhält man Zinnchlorid erst bei Rotglut, bei Verwendung eines Gemischs von Kohlenoxyd und Chlor kann man jedoch bei 250—350° arbeiten (*D. R. P.* 222 838). Zinnchlorid entsteht auch bei der chlorierenden Behandlung der Zinnerze. Eisenhaltiges Zinntetrachlorid läßt sich durch Destillation unter Zusatz von etwas *konz.* Schwefelsäure von Eisen befreien. Für die Verwendung des Produktes in der Färberei ist Eisenfreiheit notwendig!

Analytisches. Für genaue Wertermittlung ist die Bestimmung des Zinngehalts erforderlich. Man fällt das Zinn aus der kochenden, verdünnten Lösung mit Ammonnitrat, wäscht den Niederschlag gut aus, glüht und wägt als SnO_2 (Abänderungsvorschläge s. O. GEISEL, *Chem.-Ztg.* **26**, 553 [1902]). Da meist Lösungen verwendet werden, begnügt man sich gewöhnlich mit der Ermittlung ihres *spez. Gew.* aus dem man an Hand einer Tabelle den Zinngehalt errechnen kann. Das krystallisierte Salz soll frei von Zinnchlorür sein; es darf eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben. Das Handelsprodukt enthält manchmal beträchtliche Mengen (5—20%) Alkalichlorid.

Verwendung hauptsächlich zum Beschweren der Seide (Bd. V, 63, s. auch Bd. IX, 361), in der Druckerei als Beize. Das sog. Rosiersalz, gleichfalls als Beize gebraucht, wird durch Auflösen von Zinn in Königswasser erhalten. Es enthält vorzugsweise Zinntetrachlorid, daneben auch Zinnitrat, Zinnsäure und Ammonnitrat. Auch im Pinksalz (s. u.) ist Zinntetrachlorid der wirksame Bestandteil.

c) Ammoniumzinnchlorid, Pinksalz, $SnCl_4 + 2 NH_4Cl$. Weißes Krystallpulver oder luftbeständige Oktaeder, *D* 2,387, löslich in 3 Tl. Wasser bei 14,5°. Die *konz.* Lösung verändert sich nicht beim Kochen; die verdünnte zersetzt sich aber dabei, alles Zinn als Zinnsäure abscheidend. Zur Darstellung mischt man eine Lösung von 41 Tl. Salmiak in 120 Tl. Wasser mit 200 Tl. 50° *Bé* starker Zinntetrachloridlösung, wobei das Salz ausfällt (H. SILBERMANN, *Färb. Ztg.* **8**, 34 [1897]). Verwendung ist die gleiche wie die des Zinntetrachlorids. Es wird letzterem, weil neutral reagierend, vielfach vorgezogen.

Zinnoxalat s. Bd. VIII, 227.

Zinnoxyde. *a)* Zinnoxydul, Stannooxyd, *SnO*, ist ein je nach dem Darstellungsverfahren schiefergrau, schwarz, bläulichschwarz, olivgrün auch carminrot erscheinendes Pulver, D^0 6,6—5,975, an der Luft haltbar, beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu Zinndioxyd verbrennend. Unlöslich in Alkalien, wird es jedoch beim Kochen mit *konz.* Kalilauge zum Teil in Stannat, zum Teil in Metall überführt. Es ist löslich in Säuren zu Stannosalzen. Oxydationsmittel führen das Oxydul leicht in Oxyd bzw. dessen Hydrate über. Zur Darstellung gibt man zu Zinnchlorürlösung überschüssige Pottasche, wäscht das ausgefallene Stannohydroxyd mit ausgekochtem Wasser aus, trocknet es bei höchstens 80° und entwässert es durch Erhitzen im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom. Auch durch Verreiben von Zinnsalz mit wenig überschüssiger Soda und Erhitzen der Mischung auf dem Sandbade gewinnt man reines Zinnoxydul (R. ENGEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **103**, 213 [1886]). Kocht man frisch gefälltes und ausgewaschenes Stannohydroxyd mit Wasser unter Zusatz einer Spur Zinnchlorür, so verwandelt sich das Hydroxyd in wenigen Minuten in wasserfreies Oxydul (A. DITTE, *Ann. Chim.* [5] **27**, 162 [1882]); s. auch W. G. MIXTER, *Amer. Journ. Science (Silliman)* [4] **27**, 229 [1909]). Durch Erhitzen einer Suspension des Stannohydroxyds in gesättigter Kochsalzlösung erhält man das Oxyd als blaues glänzendes Pulver (FRAENKEL und SNIPISCHSKY, *Ztschr. anorgan. Chem.* **125**, 235 [1922]).

Das Stannohydroxyd hat je nach der Art der Darstellung und der Trocknung verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit. Nach BURY und PARTINGTON

(*Journ. chem. Soc. London* **121**, 1998 [1922]) scheint es jedoch, daß man den verschiedenen Präparaten wenigstens annähernd die gleiche Formel $3\,SnO \cdot 2\,H_2O$ zusprechen kann. Das frisch gefällte Hydroxyd ist ein weißer, amorpher Niederschlag, der, im Vakuum bei 110⁰ getrocknet, in ein gelbbraunes Pulver übergeht, das beim Reiben gelbrot wird. Beim Erhitzen entsteht Zinnoxydul. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Ammoniak- und Alkalicarbonatlösung. Mit Säuren liefert sie Stannosalze, mit Alkalien die sog. Stannite, z. B. $NaHSnO_2$, die wohl den Formiaten analog konstituiert sind (A. HANTZSCH, *Ztschr. anorgan. Chem.* **30**, 289 [1992]). In Lösung zersetzen sich diese Stannite leicht unter Abscheidung von Zinn zu „Stannaten“, d. s. Stanniverbindungen (s. S. 764). Feuchtes Stannohydroxyd oxydiert sich gleichfalls leicht, schon an der Luft, zu Stannihydroxyden (Zinnsäuren).

Verwendung. Gleich den Stannosalzen sind auch Zinnoxydul, Stannohydroxyd und Stannite starke Reduktionsmittel. Man braucht Stannohydroxyd in der Druckerei (Bd. III, 793) zum Ätzen. Herstellung von Zinnoxydulsalzen, wie Zinnacetat, s. Bd. IV, 680.

b) Zinnoxyd, Zinndioxyd, Stannioxyd, SnO_2, kommt in der Natur als Kassiterit vor. In sehr reiner Form ist es durchsichtig und diamantglänzend. Meist ist aber das Naturprodukt gelb, braun, grün oder schwarz gefärbt. *D* 6,1 bis 7,0, Härte 6—7. Das amorphe Produkt ist ein weißes oder gelblichweißes Pulver. Für den *Schmelzp.* des Zinnoxyds werden Werte zwischen 1127⁰ und 1625⁰ angegeben. Bei der letzteren Temperatur (RUFF und Mitarbeiter, *Ztschr. anorgan. Chem.* **82**, 373 [1913]) beginnt schon die Zersetzung des Dioxyds. Bei 2250⁰ ist Zinndampf vorhanden; im elektrischen Ofen verflüchtigt sich Zinnoxyd leicht. Es ist unlöslich in Wasser. Wässerige Lösungen von Säuren oder Alkalien greifen es kaum an, wohl aber *konz.* Salzsäure bei 100⁰ und Schmelzen von KHF_2 oder $KHSO_4$. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, Glühen mit Kohle und Erhitzen mit Magnesium oder Aluminium wird Zinnoxyd zu Metall reduziert. Glühen im Chlorstrom liefert Zinntetrachlorid, Schmelzen mit Alkali Alkalistannat, mit Schwefel Stannisulfid.

Darstellung. Zinnoxyd bildet sich beim Glühen seiner Hydrate (Zinnsäuren, s. u.), beim Verbrennen von Zinn oder Erhitzen von Zinnoxydul an der Luft, beim Rösten von Zinnsulfiden, beim Glühen von Stannooxalat. Im großen gewinnt man es durch Oxydation von hocherhitztem Zinn mit heißer Luft (E. DECHERT, *D. R. P.* 180 692; BARRY, *E. P.* 9231 [1910]). Man leitet Gebläseluft über das in einem Muffelofen geschmolzene Metall (*D. R. P.* 34653). Da es wichtig ist (besonders für die Verwendung in der Emailindustrie), das Oxyd frei von Metall und in feiner Verteilung zu erhalten, wird es staubförmig mit hocherhitzter Luft oder in der Flamme oxydiert (*D. R. P.* 116 758). Um ein vollkommen reines Oxyd zu erhalten, soll man bei annähernd 1200⁰ oxydieren, was durch Überleiten von erhitzter Luft über das im Flammofen erhitzte Zinn geschieht (*D. R. P.* 173 774). Wird das Metall zur Einleitung der Reaktion auf 1000⁰ erhitzt und dann vorerhitzte Luft durchgeleitet, so bedarf es keiner weiteren Wärmezufuhr, um die Reaktion in Gang zu halten (*D. R. P.* 365 893). Ein besonders hochdisperses Oxyd erhält man, wenn man über die Oberfläche von im Lichtbogen geschmolzenem Zinn einen konstanten Luftstrom bläst und den aus dampfförmigem Zinn gebildeten Oxydrauch elektrisch niederschlägt (*D. R. P.* 438 221).

Oder man fällt Alkalistannatlösung durch weitgehendes Verdünnen mit Wasser und lebhafte Bewegung (*D. R. P.* 169 193) bzw. mit Säuren (auch CO_2) und glüht das erhaltene Stannihydroxyd (Zinnsäure). Dem gefällten Hydroxyd haften etwa 3% Alkali an, das durch Auswaschen nicht zu entfernen ist. Beseitigt man es aber durch Behandlung mit verdünnten Säuren, so erhält das Produkt den Fehler, beim Glühen gelb zu werden. Ein alkalifreies, deckfähiges Präparat gewinnt man aber, wenn man das rohe, alkalihaltige Zinnhydroxyd glüht, dann mit Wasser oder verdünnter Säure auswäscht, trocknet und nochmals glüht (TH. GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 256 795). Nach *D. R. P.* 302 155 wird ein deckfähiges Oxyd dadurch erhalten, daß

man das Hydroxyd nach dem Auswaschen erst fein zerstäubt und dann durch einen Luftstrom oxydiert. Nach *D. R. P.* 303 492 erzielt man die feine Zerteilung des Hydroxyds, indem man die Stannatlauge zerstäubt und ihr einen CO_2-Strom entgegenführt (vgl. auch *E. P.* 327 142 [1928]). Auch Zinntetrachlorid ist ein Ausgangsmaterial. Bläst man es mit Luft zusammen in ein senkrecht stehendes, zur Einleitung der Reaktion auf Rotglut gebrachtes Rohr ein, wobei es nach der Gleichung $SnCl_4 + O_2 = SnO_2 + 2\,Cl_2$ zerfällt, so genügt die Reaktionswärme zur Aufrechterhaltung der Zersetzungstemperatur. Das erhaltene Zinnoxyd wird entfernt und das Chlor zum Entzinnen von Weißblech benutzt, um neues Zinntetrachlorid zu erhalten (*D. R. P.* 230 358). Zinnoxyd bildet sich auch durch Glühen der niederen Zinnoxyde und der Zinnsäuren, beim Rösten von Zinnsulfaten, aus glühendem Zinn und Wasserdampf.

Verwendung. Zinnoxyd findet in ausgedehntestem Maße zur Herstellung von Email, Weißglasuren, Tonkachelglasuren u. s. w. Verwendung (Bd. **IV**, 413 ff.), von keramischen Farben (Bd. **IV**, 822 ff.), Zifferblättern für Taschenuhren und Mousselinglas (Bd. **V**, 774). Statt des reinen Zinnoxyds verwendet man häufig ein Gemisch mit Bleioxyd, erhalten durch gleichzeitige Oxydation von Zinn und Blei (Calcine, Äscher). Weiter braucht man Zinnoxyd für Pinkcouleurfarben (Bd. **III**, 394), Zinnviolett (Bd. **III**, 398), zum Polieren von Glas, Marmor, Stahl. Angaben über die Prüfungsmethoden für Zinnoxyd auf Eignung zum Emaillieren s. Brit. Paint and Varnish Prod. Manager **1**, 31 [1930] (Beilage zu Brit. indust. Finishing).

Zinnoxydhydrate, Stannihydroxyde, Zinnsäuren existieren in mehreren Modifikationen, als Ortho- oder *a*(α)- und Meta- oder *b*(β)-Zinnsäure unterschieden, die sich auch bei den Zinnsäuresolen unterscheiden lassen (W. MECKLENBURG, *Ztschr. anorgan. Chem.* **64**, 368 [1909]; Bd. **VI**, 708, 721) und beim Erhitzen in Zinnoxyd übergehen.

Es existieren mehrere Theorien über die Natur dieser beiden Modifikationen. Wahrscheinlich handelt es sich nur um einen Unterschied im Dispersitätsgrad, da die Röntgenstruktur für beide identisch ist. Die α-Säure enthält die feineren Teilchen. Vgl. z. B. POSNJAK (*Journ. physical. Chem.* **30**, 1073 [1926]).

Die Orthozinnsäure ist ein weißer, voluminöser Niederschlag, trocken eine glasartige Masse; sie rötet blaues Lackmuspapier. Sie ist etwas löslich in Wasser, in feuchtem Zustande leicht in Mineralsäuren und Alkalilaugen. Aus alkalischer Lösung wird sie durch überschüssiges Alkali und Alkalicarbonate nicht gefällt. Beim Erwärmen sowie beim Kochen der kolloidalen Lösung geht sie in Metazinnsäure über. Schnell getrocknet, entspricht Orthozinnsäure der Formel $SnO_2 + 4\,H_2O$, bei 100° H_2SnO_3. Man erhält sie durch Fällen von Zinntetrachloridlösung mit Ammoniak oder Alkalien oder von Stannaten mit verdünnten Mineralsäuren. Von der Orthosäure leiten sich Alkalisalze, z. B. das Natriumsalz, $Na_2Sn(OH)_6$ (Präpariersalz, s. u.), ab. Kolloidale Zinnsäure ist die Grundlage des Goldpurpurs (R. ZSIGMONDY, *A.* **301**, 368 [1898]).

Metazinnsäure ist ein weißes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, frisch gefällt in Ammoniak löslich. Sie gibt Salze mit Säuren, z. B. ein Nitrat $Sn_5O_5(OH)_8(NO_3)_3$ und mit Alkalien (Metastannate), z. B. $Me_2H_8Sn_5O_{15}$. Sowohl das Natrium- wie das Kaliumsalz werden durch überschüssiges Alkali aus der Lösung ausgefällt. Mit starker Salzsäure geht Metazinnsäure in die Orthozinnsäure über. Frisch dargestellt, entspricht sie der Formel $SnO_2 + 4\,H_2O$, getrocknet $(H_2SnO_3)_5$. Man gewinnt Metazinnsäure, gemischt mit der Orthoverbindung, durch Oxydation von Zinn mit mäßig starker Salpetersäure, wobei sich zunächst das oben genannte Nitrat bildet, das beim Auswaschen völlig hydrolysiert wird. Bei höherer Temperatur bildet sich hauptsächlich Metazinnsäure, bei niedriger Orthozinnsäure (s. auch J. HOOD und A. G. SALAMON, *E. P.* 12110 [1886]). Zur Reindarstellung muß man die rohe Säure in Natronlauge lösen, durch überschüssige Lauge reines Natriumsalz ausfällen und letzteres dann wieder zersetzen (R. ENGEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **125**, 709 [1897]). Metazinnsäure hat die Fähigkeit, Phosphorsäure zu adsorbieren. (Fällung und Trennung der Phosphorsäure mit Zinn und Salpetersäure in der Analyse!)

Schließlich existiert auch noch eine Parazinnsäure, wohl ein inneres Anhydrid der Metasäure, $5\,SnO_2 + 8\,H_2O$, im Vakuum getrocknet $5\,SnO_2 + 3\,H_2O$.

Man braucht Zinnsäuren in Teigform als Beize in der Druckerei (Bd. **III**, 772).

Von Salzen der Zinnsäuren ist nur das Natriumorthostannat, das sog. Präpariersalz, $Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$, erwähnenswert. Es krystallisiert in hexagonalen Tafeln und löst sich leichter in kaltem als in heißem Wasser. 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 67,4, bei 20° 61,3 Tl. Salz. Das *spez. Gew.* dieser Lösungen ist 1,472 bzw. 1,438. Die Lösungen werden durch Säuren, auch durch CO_2, unter Abscheidung von Orthozinnsäure zersetzt. Das technische Salz ist eine körnige Salzmasse, die oft viele Verunreinigungen enthält, so daß ihr Zinnoxydgehalt meist nur 40–44% statt theoretisch geforderter 56,4% ist. Man gewinnt das Salz im großen durch Schmelzen von Zinnstein, SnO_2, mit Ätznatron oder Soda durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Natronsalpeter, weiter durch Kochen

von Zinn mit Bleiglätte und Natronlauge, wobei das Metall in Lösung geht, während sich Blei ausscheidet (vgl. auch *Chem.-Ztg.* **9**, 869 [1885]; R. LÜPKE, *Chem.-Ztg.*, Rep. **17**, 185 [1893]).

Man braucht das Salz in der Färberei (Bd. V, 11), in der Galvanotechnik (Bd. V, 499) und hat es zum Flammensichermachen von Geweben vorgeschlagen (Bd. V, 390, 392).

Zinnrhodanide s. Bd. VIII, 729.

Zinnsulfide. *a)* Zinnsulfür, Stannosulfid, *SnS*, bildet eine bleigraue Masse oder Blättchen, Nadeln von rhombisch-bipyramidaler Form. *D* 5,0802. Schmilzt bei 882° und wird bei etwa 1000–1100° zähe und dann fest, um bei 1200° zum zweiten Male zu schmelzen (W. BILTZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **59**, 281 [1908]; **64**, 226 [1904]). Man erhält die Verbindung durch wiederholtes Erhitzen der Komponenten mit Schwefel im Überschuß bei 900° (W. BILTZ und W. MECKLENBURG, l. c.). In hydratischer Form ist Stannosulfid ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag, der aus Stannosalzlösungen mit Schwefelwasserstoff ausfällt und beim Erhitzen in das wasserfreie Produkt übergeht. Stannosulfid hat keine technische Bedeutung.

b) Zinnsulfid, Stannisulfid, Musivgold, SnS_2, bildet glänzende Schuppen oder hexagonale, gelbe Blättchen, die sich graphitähnlich anfühlen. D^{15} zwischen 4,4 und 4,6. Sublimierbar. Verbindung wird beim Erhitzen dunkelrot und schließlich fast schwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; bei höherer Temperatur findet Zersetzung in Zinnsulfür und Schwefel statt. Das Disulfid wird weder von Salzsäure oder Salpetersäure, noch von Schwefelwasserstoff angegriffen, wohl aber von Königswasser oxydiert. Zur Darstellung gibt es eine große Anzahl von Rezepten. Am gebräuchlichsten scheint folgendes Verfahren zu sein. Man amalgamiert 40 Tl. gepulvertes Zinn mit 20 Tl. Quecksilber unter gelindem Erwärmen, zerstößt das Amalgam nach dem Erkalten, mischt 23 Tl. Schwefelblumen und 20 Tl. Salmiak hinzu und erhitzt sehr langsam in einem eisernen Gefäß oder in Glasröhren (H. HADERT, *Chem.-Ztg.* **1926**, 7). Es entweicht zunächst Salmiak, dann Zinnober. Das Musivgold bleibt teils als feste Masse am Boden zurück, teils als Sublimat an den Wandungen. Es wird mit Wasser ausgewaschen. L. LAGUTT (*Ztschr. angew. Chem.* **10**, 587 [1897]) erhält rötliches Musivgold durch Sublimation von 50 Tl. Zinnamalgam (1:1), 35 Tl. Schwefelblumen und 35 Tl. Salmiak, hellgelbes durch Erhitzen von 50 Tl. Zinnsalz mit 25 Tl. Schwefelblumen. Schließlich gewinnt man Musivgold auch durch Erhitzen von Zinnoxyd oder Zinnsulfür mit Schwefel und Salmiak. Eine billigere Qualität von Musivgold gewinnt man durch Erhitzen von 4 Tl. Zinnfolie, 3 Tl. Schwefel und 2 Tl. Salmiak. Weitere Vorschriften s. W. OBST (*Farbe und Lack* **1927**, 57). Da die Verbindung zum Unterschied von Metallbronzen gegen Schwefel und Schwefelwasserstoff unempfindlich ist, dient sie auch heute noch trotz hohen Preises zum Bronzieren mancher Gegenstände, wie Spiegelrahmen u. s. w., sowie in der Textildruckerei. Sie kommt auch unter den Namen Muschelgold, Schmalgold, Zinnbronze u. s. w. in den Handel.

In hydratischer Form erhält man Zinnsulfid als gelben, rotgelben, auch bräunlichen Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in schwachsaure Stannisalzlösungen. Es geht nach völligem Auswaschen kolloidal in Lösung (W. SPRING, *B.* **16**, 1142 [1883]). *W. Siegel (G. Cohn).*

Zirkonium, *Zr*, Atomgewicht 91,22, ist in reinem regulinischem Zustande ein silberweiß glänzendes Metall vom *Schmelzp.* 2130 ± 20°. Die Härte beträgt 7–8 Einheiten, die Dichte 6,53, die spezifische Wärme 0,0804 *Cal.* Zirkonium ist diamagnetisch, der spezifische elektrische Widerstand beträgt $0{,}41 \cdot 10^{-4}$ *Ohm/cm*, fallend mit steigender Temperatur. Der lineare Ausdehnungskoeffizient stellt sich auf $63 \cdot 10^{-7}$ CGS-Einheiten. Regulinisches Metall ist bei gewöhnlicher Temperatur oxydationsbeständig, es kann in kompakten Stücken vor dem Gebläse erhitzt werden und verbrennt erst beim Zerfall in kleinere Stücke. Beim Erhitzen nimmt es messing- bis tombakartige Anlauffarben an, je nach der Dicke der sich bildenden Oxydhaut. Die Verbrennungswärme beträgt pro *g*-Äquivalent 44,56 *Kcal.* Feinverteiltes, fälschlicherweise oft amorphes Metall genannt, bildet ein schwarzes kohleähnliches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft schon bei etwa 500° unter Aufglimmen,

manchmal aber auch explosionsartig verbrennt. Es verpufft mit Alkalihydroxyd. Duktiles Metall verbrennt lebhaft beim Schmelzen mit Alkalien. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken auf Zirkonium nur langsam ein, Königswasser oxydiert dagegen ziemlich heftig, insbesondere feinverteiltes Metall. Flußsäure löst Zirkonium sehr energisch, desgleichen ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure. Mit Wasserstoff bildet Zirkonium in der Rotglut die Verbindung ZrH_2, mit Stickstoff bei 1000° das Nitrid ZrN.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des reinen Metalls kommen im wesentlichen das Kaliumzirkonfluorid, K_2ZrF_6, das Zirkonoxyd, gelegentlich auch die Halogenide des Zirkoniums in Frage. Als Reduktionsmittel dienen: *a)* Wasserstoff, *b)* Alkalimetalle, *c)* Erdalkalimetalle, *d)* Aluminium.

a) Beim Erhitzen eines Gemisches von $ZrCl_4$-Dampf und Wasserstoff auf die Temperatur des elektrischen Lichtbogens erhält man amorphes Metall. Von anderer Seite wird bezweifelt, daß das entstandene Metall rein ist. Besser geht man nach VAN ARKEL (*Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 725; **1927**, I, 2718) bei der Durchführung des Verfahrens von Zirkonjodid aus.

b) Verschmelzen von K_2ZrF_6 mit Natrium führt zu feinverteiltem Metall. Die Reduktion wird in einem eisernen oder kupfernen, vorher evakuierten Gefäß bei Rotglut durchgeführt. Man erhält nach PODSZUS (*Ztschr. anorgan. Chem.* **99**, 123 [1917]) ein 99,3%iges Zirkonium.

c) Durch Einwirkung von Zirkonchlorid auf geschmolzenes Calcium bzw. Magnesium im Alundumtiegel nach vorhergegangenem Evakuieren wird feinverteiltes Zirkonium erhalten.

d) Als geeignetstes Salz zur Reduktion mit Aluminium erweist sich K_2ZrF_6. Man schmilzt das Salz im Eisentiegel und setzt wechselnde Mengen Aluminium in Barrenform zu. Je nach der Menge des angewendeten Aluminiums sowie nach Länge der Schmelzdauer und Höhe der Schmelztemperatur erhält man nach dem Auslaugen des entstandenen Regulus mit $NaOH$, HCl und Alkohol blätterige Krystalle von Zirkonaluminium wechselnder Zusammensetzung ($ZrAl_2 - Zr_4Al_5$), die man früher vielfach als krystallinisches Zirkonium ansah. Durch Schmelzen im elektrischen Lichtbogen und Anwendung von Vakuum kann nach WEISS und NEUMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 257 [1910]) das Aluminium abdestilliert werden, während das Zirkonmetall in Tröpfchen abschmilzt. Durch mehrfaches Umschmelzen erhält man schließlich 99,3—99,8%iges silberweißes Metall.

Neben Zirkonkaliumfluorid kommt zur Darstellung von Zirkonmetall vorzugsweise ZrO_2 in Anwendung. Seine Reduktion mit Kohle liefert nie ein kohlenstofffreies Produkt. Nach MOISSAN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 1222 [1893]) enthält das Metall noch 4—5% Kohlenstoff. Bei höherem Druck soll man nach *D. R. P.* 324 945 reines Metall erhalten. Nach RUFF und BRINTZINGER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **129**, 267) entsteht durch Reduktion von Zirkonoxyd mit einem Gemisch von Natrium und Calcium bei 900—950° in verschlossener Bombe fein verteiltes Zirkonium mit 97,25% Metallgehalt. (Über die Reduktion von ZrO_2 mit Aluminium vgl. *A. P.* 1 593 660, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 2490, über Reduktion mit Calcium *A. P.* 1 760 413, **1930**, II, 978. Über Dissoziation von Nitriden, Sulfiden und Phosphiden des Zirkoniums vgl. *D. R. P.* 292 483, 296 867.)

Verwendung. Zirkonmetall ist vorgeschlagen als Desoxydations- und Denitrierungsmittel von Metallen, insbesondere von Stahl und Gußeisen. Am geeignetsten erweist sich der Zusatz in Form von Legierungen, wie z. B. von Ferrozirkon (Bd. IV, 321, *D. R. P.* 231 002; *E. P.* 29 367; *A. P.* 982 326). Nach FEILD (Met. Ind. London **23**, 197 [1923]) soll durch Zirkonzusatz dem Stahl der Schwefel entzogen und die Wirkung des Phosphors aufgehoben werden. Schwefel wird als ZrS_2 gebunden und die Brüchigkeit phosphorhaltiger Stähle beseitigt. Ferrozirkon reduziert die meisten Verunreinigungen des Stahls wesentlich schneller als Ferrosilicium, beseitigt vollständiger den Sauerstoff und Stickstoff des Stahls. Gewöhnliche Kohlenstoffstähle, mit 0,15% *Zr* versetzt, zeigen physikalische Eigenschaften, die an diejenigen von Legierungsstählen heranreichen. (Literatur über zirkonhaltige Stähle s. J. GARÇON, Bull. Soc. encour. ind. nat. **131**, 148.) Zusätze von Zirkonium zu Nickelstahlplatten erhöhen deren Festigkeit außerordentlich. Eine Legierung von 65% *Zr*, 26% *Fe*, 7,7% *Al* und 0,12% *Ti* soll sich durch besondere chemische Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Eine Zirkon-Nickel-Legierung ($ZrNi$) wird für Schnelldrehwerkzeuge empfohlen. Ein Zusatz von Zirkonmetall zu Aluminium soll dessen Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Seewasser, beträchtlich herauf-

setzen. Nicht durchzusetzen vermochte sich Zirkonmetall bzw. dessen Carbide und Nitride als Material für Glühlampenfäden. Eine vielversprechende Anwendung findet es dagegen in neuerer Zeit zusammen mit seinem Nitrat als rauch- und geruchloses Blitzlichtpulver (*D. R. P.* 293 998).

Geschichtliches. Die Zirkonerde, d. i. Zirkondioxyd, wurde 1789 von M. H. KLAPROTH aus dem Zirkon von Ceylon isoliert. BERZELIUS stellte 1824 zuerst das Element in feinverteilter Form durch Einwirkung von Kalium auf Zirkonkaliumfluorid dar und lehrte von 1824 bis 1835 in zahlreichen Untersuchungen die Verbindungen des Metalls kennen.

Vorkommen. Am wichtigsten für die Technik ist das Vorkommen von Zirkondioxyd (Baddeleyit, Brasilit) in Südbrasilien, 1892 von HUSSAK entdeckt. Das Mineral findet sich daselbst im Staate Sao Paulo als Bestandteil der Pyroxenitsande von Jacupiranga. Weiter kommt Zirkondioxyd in den Edelsteinsanden von Rakwana auf Ceylon vor, ferner mit Zirkon, d. i. Zirkonsilicat, $ZrSiO_4$, vermengt, in den Nephelinsyeniten von Caldas im südbrasilianischen Staate Minas Geraes als sog. Zirkonfavas.

Die natürliche Zirkonerde ist ein schwärzlich- bis gelbbraun gefärbtes, glaskopfartiges krystallinisches Gebilde, das bis zu 96—98% ZrO_2 enthält. Die Handelssorten enthalten etwa 88,7% ZrO_2, 7,4% SiO_2, 4,1% Fe_2O_3 und 0,6% TiO_2; das *spez. Gew.* ist 4,4—8,3 (WEISS und LEHMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 178).

Ein weiteres Ausgangsmaterial für Zirkonverbindungen ist der Zirkon. Er wird in granitischen, syenitischen und trachytischen Gesteinen gefunden. Hauptvorkommen für Zirkon sind Ural, Südnorwegen, Ceylon (Edelsteinseifen), Canada Nordkarolina und Brasilien. Zirkon enthält etwa 66% ZrO_2. Die als Halbedelsteine im Handel vorkommenden Hyazinthe oder Jargone von durchsichtig orangegelber oder roter Farbe sind Zirkonvarietäten. Weniger schöne Zirkone benutzt man ihrer Härte wegen zu Achslagern feiner Wagen und zu Spindeln feiner Räder. Von besonderer Bedeutung für die Herstellung von Zirkonoxyd als Trübungsmittel sind die Vorkommen des Zirkons als Sande auf sekundärer Lagerstätte in Brasilien und auf Ceylon, wo sie sich im Gemenge mit Edelsteinsanden, insbesondere aber mit Monazitsand, Titaneisen und Quarz, vorfinden. Die Trennung des Zirkonsandes von dem stark magnetischen Titaneisen und dem schwächer magnetischen Monazitsand erfolgt durch magnetische Scheidung mit verschiedener Feldstärke. Die Separation Quarz, Granaten wird durch Schlämmen in sog. Setzmaschinen durchgeführt. Der so gewonnene Zirkonsand besteht aus schwach gerundeten durchsichtigen säulenförmigen Körnchen von $ZrSiO_4$ neben geringen Beimengungen von Rutil, Granat und Monazit. Er enthält 62—64% ZrO_2, 1,0—1,5% TiO_2, 0,2—0,4% Fe_2O_3, geringe Mengen CeO_2, Al_2O_3, P_2O_5 und 34—36% SiO_2.

Zirkonverbindungen. Zirkonium bildet fast ausschließlich Verbindungen vom 4wertigen Typus, die sich denen des Titans, des Thoriums und des Zinns anschließen. Andererseits zeigt es aber auch gewisse Ähnlichkeit mit den 3wertigen seltenen Erden, insbesondere mit Cer. Gegenüber Titan ergibt sich bei Zirkon eine Verstärkung des elektropositiven Charakters, doch bleibt dieser merklich schwächer als bei Thorium. Zirkonoxyd zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter. Mit Alkalien bildet es wohldefinierte Zirkoniate (LÖFFLER, Diss. Berlin 1930), die jedoch von Wasser vollständig hydrolysiert werden. In wässerigen Lösungen vermag es nur als Base aufzutreten, doch sind infolge seiner geringen Elektroaffinität seine Salze weitgehend hydrolysiert. Selbst aus stark sauren Lösungen sind nur in Ausnahmefällen neutrale Salze zu erhalten. So krystallisiert selbst aus *konz.* salzsaurer Lösung nur das Oxychlorid $ZrOCl_2$ + aq. aus. Sehr ausgeprägt ist ferner die Neigung des Zirkons zur Bildung von Komplex- und Doppelsalzen, die sich in der Leichtlöslichkeit vieler Zirkonverbindungen in Ammoniumcarbonat, ferner in der Bildung komplexer Oxalate und Sulfate äußert.

Zirkonoxyd, ZrO_2. Die wichtigste, am meisten verwendete Verbindung des Zirkoniums, gleichzeitig das Ausgangsmaterial für zahlreiche andere Zirkonium-

verbindungen, ist das Zirkondioxyd bzw. sein Hydrat. Es wird in verschiedenen Reinheitsgraden verwendet, je nach den Anforderungen, die z. B. in bezug auf Schwerschmelzbarkeit bei feuerfesten Gegenständen oder auf Trübwirkung in der Emailindustrie an den Werkstoff gestellt werden. Als Trübungsmittel für Emails und Glasuren genügt z. B. ein Produkt mit durchschnittlich 80% ZrO_2 — ein solches ist sogar dem reinen hochgeglühten Oxyd an Trübwirkung beträchtlich überlegen —, während den höchsten Ansprüchen an Feuerfestigkeit nur das ganz reine, 99,6—99,8%ige Oxyd gewachsen ist.

Darstellung. Rohmaterial für die Gewinnung des reinen Zirkonoxydes ist heute fast ausschließlich Baddeleyit oder dessen unreinere Form, der Zirkonfavas, die nicht nur zirkonreicher, sondern auch leichter aufschließbar sind als Zirkonsilicat. Technisch von Bedeutung sind vorzugsweise folgende Aufschlußverfahren:

a) Das Sulfatverfahren. Baddeleyit bzw. Favas wird abgeschreckt und in feinstgemahlenem Zustand mit *konz.* Schwefelsäure im Verhältnis 1:2 erhitzt, wodurch der größte Teil des Minerals in Lösung gebracht wird. Ungelöst bleibt im wesentlichen Zirkonsilicat. Andere Verunreinigungen des Erzes, wie Aluminium- und Titanverbindungen können schon vorher durch Kochen mit wenig Salzsäure entfernt werden (WEISS und LEHMANN, a. a. O.). Die erhaltene Sulfatlösung wird verdünnt, Kieselsäure durch Filtration entfernt und das Filtrat unter Zusatz von Schwefelsäure erneut konzentriert. Bei bestimmtem Säuregrad (*D* 1,29) und Zirkonsulfatkonzentration wird ein stöchiometrisch nicht genau definiertes Sulfat in ziemlich reinem, insbesondere fast eisenfreiem Zustand in guter Ausbeute abgeschieden. Dieses Salz wird erneut in Wasser gelöst und nach dem hydrolytischen Reinigungsverfahren von HAUSER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **45**, 185, s. auch *E. P.* 153113) durch Abscheidung als stark basisches Sulfat gereinigt. Auch durch Fällung mit Kaliumsulfat läßt sich das Zirkon aus den Laugen als Kaliumdoppelsulfat ausscheiden (vgl. URBAIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **180**, 1377). Wenig gebräuchlich ist dagegen die Trennung durch Kochen mit Natriumthiosulfat. Statt mit Schwefelsäure läßt sich der Aufschluß der Zirkonerze auch mit Natriumbisulfat durchführen. Aus den Sulfaten ist das Oxyd durch Fällen mit Ammoniak oder durch Glühen im Rohrofen bei 1000° erhältlich.

b) Das Soda-Borax-Verfahren. Diese Arbeitsweise wird nur vereinzelt angewendet, obwohl sie einen völligen Aufschluß liefert und sowohl für Zirkonerde wie für Silicat geeignet ist. 50 *kg* Zirkonerde werden mit 150 *kg* Soda und 250 *kg* Borax in Pfannen aus Spezialguß geglüht, die gepulverte Schmelze ausgelaugt und das neben Titan und Eisen im Rückstand befindliche Zirkon in Säure gelöst und, wie unter *a)* beschrieben, weiterbehandelt (WEISS, 1910; F. G. JACKSON und L. J. SHAW, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 2712).

c) Die Chloridverfahren. Unter diesen scheint die Einwirkung von Chlor auf Zirkoncarbid (bzw. $ZrO_2 + C$) die sicherste zu sein. Nach v. SIEMENS und ZANDER (Wissenschaftliche Veröffentl. d. Siemens-Konzerns **2**, 484 [1922]) wird Zirkoncarbid bei 1000—1200° im Chlorstrom erhitzt, während nach *D. R. P.* 355485 die Einwirkung des Chlors durch Lichtbogenheizung betätigt wird. Zuerst destillieren die Chloride des Eisens und Titans über, denen dann Zirkontetrachlorid folgt. Es wird in Wasser bzw. Salzsäure eingeleitet, wobei reines Zirkonoxychlorid ausfällt, das durch Glühen im Wasserdampfstrom in Zirkonoxyd umgewandelt wird.

Von sehr geringer oder ohne jede technische Bedeutung sind die Aufschlußverfahren mit Natriumsulfat und Kohle (*Monatsh. Chem.* **6**, 531; *A. P.* 1454564), mit Kaliumfluorid (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, 257), mit Kaliumbisulfat (*B.* **3**, 58), mit Bariumcarbonat (*Ztschr. angew. Chem.* **11**, 485), mit Kalk und Kohle (*D. R. P.* 290878), aus Zirkonsilicat mit Kohle (*D. R. P.* 285981) sowie aus Zirkonsilicat und Bisulfat bzw. Soda (*Journ. prakt. Chem.* **97**, 33). Außer diesen Verfahren zur technischen Herstellung von reinem ZrO_2 läßt sich dieses auch durch Glühen von Nitrat und Oxalat bei niederen Temperaturen in sehr reinem und feinverteiltem Zustand gewinnen.

Als Rohmaterial für das in der Emailindustrie als Trübungsmittel verwendete Zirkonoxyd dient ausschließlich der obenerwähnte aus $ZrSiO_4$ bestehende Zirkonsand. Er wird in Kugelmühlen naß gemahlen und mit der gleichen Gewichtsmenge

Ätznatron (90—94%) bei 850° aufgeschlossen, wobei ein Gemisch von Natriumsilicat und Natriumzirkoniat entsteht. Dieses wird in Kugelmühlen naß gemahlen, wobei ersteres zum größten Teil in Lösung geht, letzteres hydrolytisch gespalten wird und als Bodenkörper ein alkalihaltiges Silicozirkoniat entsteht. Dieses wird durch mehrmaliges Dekantieren von der alkalischen Natriumsilicatlösung befreit, gleichzeitig weiter hydrolytisch gespalten, durch Waschen mit Wasser und Neutralisation mit Säure auf einen bestimmten Alkaligehalt gebracht und schließlich bei etwa 600° geglüht (*D. R. P.* 283 792, 294 202, 286 038, 314 710). Man erhält ein Produkt von 80—84% ZrO_2, 8—12% SiO_2, 4—6% Na_2O sowie geringen Mengen unaufgeschlossenen Zirkonsandes. Die von dem Silicozirkoniat abgeheberte Natriumsilicatlösung wird nach dem Kaustizieren mit Kalk erneut zum Aufschluß von Zirkonsand verwendet.

Das durch Glühen aus Sulfat erhaltene Zirkondioxyd ist ein weißes, grobkörniges, meist etwas hartes Pulver vom *spez. Gew.* 5,48—5,75 (*spez. Gew.* im hafniumfreien Zustand 5,73 nach HEVESY). Das *spez. Gew.* der tetragonalen Modifikation beträgt 5,74 (HOFMANN und HÖSCHELE, *B.* **47**, 238). Der *Schmelzp.* liegt nach HENNING bei 2667 ± 20°, nach DE BOER bei 2677 ± 20°. Die spezifische Wärme beträgt bis 600° 0,137, bis 1200° 0,167 (vgl. hierzu COHN, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **9**, 285; MIEHR u. Mitarb., *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **9**, 619 [1928]); der lineare Ausdehnungskoeffizient schwankt bei verschieden hoch geglühten Produkten zwischen 3,6 und $8{,}1 \cdot 10^{-6}$ Einheiten (COHN, *Ber. Dtsch. keram. Ges.* **9**, 16 [1928]). Oberhalb 1000° erleidet Zirkonoxyd nach RUFF und EBERT (*Ztschr. anorgan. Chem.* **180**, 19 [1929]) eine reversible Umwandlung, wobei die monokline Modifikation in die tetragonale übergeht. Zusätze von MgO, CeO_2 u. s. w. bewirken beim Glühen auf 1700° die Ausbildung eines kubischen Gitters von Fluorittypus, das keinen Modifikationswechsel aufweist. Zirkonoxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und schmilzt nur im elektrischen Flammofen zu einer opalartigen Masse zusammen. In Mineralsäuren ist nur das niedergeglühte Produkt löslich, hochgeglühtes wird nur durch Flußsäure sowie durch Abrauchen mit *konz.* Schwefelsäure angegriffen. Schmelzende Alkalien führen es in Zirkoniate über; mit Kohle gemischt, liefert es im Chlorstrom Tetra- und Oxychlorid, welche sublimieren.

Verwendung. Die große Feuerfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse sowie weitgehende Temperaturunempfindlichkeit machen das Zirkonoxyd besonders verwendbar zur Herstellung feuerfester Tiegel, Röhren, Ofenauskleidungen u. s. w. Die Schwierigkeiten bei seiner Verwendung liegen in erster Linie in seinem außerordentlich hohen *Schmelzp.*, der das Dichtbrennen der Geräte erschwert, sowie in seiner geringen Bildsamkeit und Bindekraft. Die letztere Schwierigkeit hatten schon 1912 die ELEKTRO-OSMOSE-GES. sowie EHRICH und GRÄTZ dadurch gelöst, daß sie Zirkonoxyd in plastisch-kolloidalen Zustand überführten und den Oxydbrei in Gipsformen vergossen. PODSZUS (*D. R. P.* 274 847, 294 796; *Ztschr. angew. Chem.* **30**, 17; *Kolloid-Ztschr.* **20**, 65) faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen zur Herstellung feuerfester Geräte wie folgt zusammen: 1. Vor dem Mahlprozeß soll das Oxyd möglichst hoch, auf mindestens 2000°, erhitzt werden. 2. Je reiner das Oxyd ist, umso höhere Brenntemperatur ist nötig. 3. Zur Herabsetzung der Brenntemperatur eignen sich Borsäure und Phosphorsäure, mit denen man den vorgebrannten Gegenstand überzieht. Bei 2100° werden diese Zusätze restlos verflüchtigt. Die Festigkeit hochgebrannten Oxydes ist etwa 4mal so hoch wie die des geschmolzenen Quarzes; es ist äußerst widerstandsfähig gegen raschen Temperaturwechsel. Unreines Oxyd schmilzt erheblich leichter. Andere Autoren suchten vor allen Dingen die Bildsamkeit durch Zusätze anorganischer und organischer Stoffe zu fördern, wodurch sie auch gleichzeitig die erforderliche Temperatur des Dichtbrennens herabzusetzen bestrebt waren. WEISS und LEHMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 178) schlagen Zusätze von 10% Magnesia, RUFF und Mitarbeiter (ebenda

86, 389; 87, 198; 133, 187 ff.) solche von Stärke, Magnesiumoxyd, Borax, Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd vor. Weiter wurden vorgeschlagen: Ätzkalk und Wasserglas (*F. P.* 546 913, *D. R. P.* 379 098), Aluminium- oder Chromoxyd (*A. P.* 1 362 312, 1 362 317), Silimanit (*A. P.* 1 362 274) sowie Carborundum (*D. R. P.* 340 303, 288 969). Zusätze von Borsäure gestatten eine Erniedrigung der Brenntemperatur auf 2100° (MÜNZINGER), von Aluminiumoxyd auf 2100°, von Thoriumoxyd auf 2200° (RUFF). Die Beständigkeitstemperaturen liegen für Geräte aus Gemischen von Zirkonoxyd und Kieselsäure zwischen 2170 und 2435° (WASHBURN und LIEBMANN), für rohe Zirkonerde bei 2170° (RUFF), für Gemische aus reinem Zirkonoxyd und roher Zirkonerde bei 2200° (RIEKE und SIMONIS, BAYER), für reines Zirkonoxyd bei 2400° (RUFF). Reduzierende Ofenatmosphäre setzt die Beständigkeitstemperatur durch Bildung niedriger Oxyde beträchtlich herab. Die heute im Handel befindlichen Tiegel sind aus plastischem Zirkonoxyd mit geringen Zusätzen hergestellt, bei etwa 2000° gebrannt und in oxydierender Atmosphäre bis etwa 2500° beständig. Neben dieser Hauptanwendung kommen die übrigen zahllosen Vorschläge für die Anwendung des reinen Zirkonoxydes kaum in Betracht. Ausgedehnter ist nur noch das Verwendungsgebiet des aus Zirkonsilicat hergestellten kieselsäurehaltigen Zirkonoxydes, das unter dem Namen „Terrar" als Trübungsmittel für Emails und Glasuren dient. Zwar hat dieses Produkt bei weitem nicht die Hoffnungen erfüllt, die man bei seiner Einführung hegte, doch ist es als brauchbarer Ersatz für Zinnoxyd anzusprechen (vgl. L. STUCKERT, Die Emailfabrikation, Berlin 1929). Es eignet sich sowohl für den Naßauftrag (s. Email, Bd. IV, 417), wo es in Zusätzen von 6–8% zur Mühle gegeben wird, wie auch zum Puderverfahren. Neben dem eingangs beschriebenen, etwa 80%igen Oxyd sind noch verschiedene nach *D. R. P.* 392 213 mit geglühten, aluminiumoxydhaltigen Stoffen, wie Feldspat und Kaolin, verschnittene Produkte sowie gemahlener und gereinigter Zirkonsand als Trübungsmittel im Handel. Hersteller des Produktes sind LANDAU, KREIDL & HELLER, Wien.

Als weitere Anwendungsgebiete für Zirkonoxyd wurden vorgeschlagen die Herstellung bestimmter Massen für künstliche Edelsteine (*E. P.* 240 362, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 1270), ferner die Verwendung als Füllstoff für Geldschränke (*E. P.* 244 720; *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2733). Seiner großen Härte wegen wurde geschmolzenes Zirkonoxyd als Ersatz von Porzellanflintsteinen für Kugelmühlen empfohlen (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 625); auch für Zirkonzement hat man es in Aussicht genommen (*Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 79). In größerem Maßstabe sind zirkonhaltige Massen (Gemische von ZrO_2 und $ZrSiO_4$) als Schutzmasse für Graphittiegel, als Ofenauskleidung, als Masse für die Sohlen der Hochöfen und der SIEMENS-MARTIN-Öfen zur Anwendung gekommen. Auch andere plastische Massen aus Zirkonoxyd für die verschiedensten Zwecke wurden vielfach vorgeschlagen (*F. P.* 643 360, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 571; *Ztschr. anorgan. Chem.* **163**, 193; **173**, 373 u. a.); desgleichen wurde ZrO_2 für Cosmetica empfohlen.

Zirkonhydroxyd, $Zr(OH)_4$, ist ein weißer gallertartiger Niederschlag, leicht filtrierbar; es trocknet zu einer durchscheinenden Masse zusammen. Es enthält lufttrocken 6, über 140° getrocknet noch 1 *Mol.* H_2O. War es unter bestimmten Bedingungen vorgetrocknet, so verglimmt es beim Erhitzen auf etwa 600°. An feuchter Luft zieht es etwas Kohlensäure an. Man erhält es beim Fällen löslicher Zirkonsalze mit Alkalien oder Ammoniak. Verschiedene Zuckerarten verhindern vielfach die Fällung (*Ztschr. anorgan. Chem.* **174**, 61). Nach VAN BEMMELEN ist Zirkonhydroxyd eine Adsorptionsverbindung von ZrO_2 oder einem hypothetischen Hydroxyd mit Wasser. Starken Alkalien gegenüber spielt es in der Hitze die Rolle einer Säure. Durch thermische Analyse hat LÖFFLER die Existenz von Na_2ZrO_3, ferner verschiedener komplexer Silicozirkoniate sichergestellt.

Zirkoncarbid, ZrC, s. Bd. **III**, 106. Ergänzend sei noch bemerkt, daß es ein gutes Schleifmittel ist und auch zum Schneiden von Glas empfohlen wird (WEISS, *Ztschr. anorgan. Chem.* **65**, 178).

Zirkonnitrid, ZrN, wird durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Zirkonoxyd und Kohlenstoff bei 1250° erhalten (FRIEDERICH und SITTIG, *Ztschr. anorgan. Chem.* **143**, 293). Es entsteht in fast quantitativer Reaktion als hellgelbes Pulver. Zirkonnitrid riecht an der Luft nach Ammoniak und wird von Laugen unter Ammoniakbildung leicht zersetzt. In Salpetersäure ist es unlöslich, von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es schwer, von *konz.* Schwefelsäure leicht angegriffen. *D* 6,93, *Schmelzp.* etwa 3200°. Nach dem *A. P.* 1 760 922 wird es als Zusatzmasse für Kautschukmischungen vorgeschlagen.

Zirkonnitrat. Zur Gewinnung von Zirkonnitrat kann man das aus gereinigtem Zirkonoxychlorid mit Ammoniak gefällte und gewaschene Hydroxyd in Salpetersäure lösen. Man kann auch rohes Zirkonhydroxyd in der Kälte mit einer Lösung von Ammoncarbonat behandeln, wobei das Zirkon sich auflöst. Spuren von Eisen

werden mit Ammoniumsulfid gefällt, die filtrierte klare ammoniakalische Lösung wird mit *HCl* fast neutralisiert, das Zirkonhydroxyd gewaschen und in *HCl* gelöst. Aus der Lösung krystallisiert schwer lösliches Zirkonchlorid in Nadeln aus. Diese werden mit reiner Salpetersäure zersetzt und das Chlor durch Erhitzen der Masse in Porzellanschalen vertrieben. Aus der salpetersauren Lösung scheidet sich beim Eindampfen die Verbindung $ZrO(NO_3)_4H_2 + 4\,H_2O$ in großen hygroskopischen Krystallen ab. Wird die Lösung bei 75° zur Trockne gedampft, so erhält man das Salz $ZrO(NO_3)_2 + 2\,H_2O$ als weißes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver. Zirkonnitrat wird in der Hauptsache mit dem Metall zusammen als Blitzlichtpulver verwendet.

Zirkonchloride. Zirkontetrachlorid, $ZrCl_4$, bildet sich, wenn man bei 950° Zirkonoxyd mit Tetrachlorkohlenstoff oder *Cl* und Schwefelchlorür behandelt. Es entsteht auch aus Zirkoncarbid durch Einwirkung von Chlor. Es ist ein weißes krystallinisches Pulver. Durch Reduktion bzw. thermischen Abbau läßt es sich bis zu $ZrCl_2$ zersetzen (RUFF und WALDSTEIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **128**, 96). An feuchter Luft gibt es Salzsäure ab, mit Wasser löst es sich unter heftiger Reaktion zu Oxychlorid nach der Gleichung: $ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2\,HCl$. Dampft man wässerige Lösungen des Chlorids ein, so erhält man bei Gegenwart von freier Salzsäure das Oxychlorid $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ in farblosen Nadeln, leicht löslich in Alkohol. Dieses Salz kann zum Nachweis des Zirkons und zur Reinigung der Zirkonerde gebraucht werden. Zirkonoxychlorid zerfließt an feuchter Luft und wird beim Trocknen unter Abgabe von Salzsäure matt. Die wässerige Lösung ist stark hydrolysiert, ohne daß es zur Abscheidung von basischem Salz kommt. Durch Überleiten von Salzsäuregas entstehen als Additionsprodukte Zirkonchlorosäuren $ZrOCl_2 \cdot HCl + 5$ oder $6\,H_2O$. Durch Anlagerung aliphatischer und aromatischer Basen entstehen Additionsverbindungen, durch Salze organischer Säuren Substitutionsprodukte. Von den übrigen Halogenverbindungen des Zirkons soll als wichtigstes nur das

Kaliumzirkonfluorid, K_2ZrF_6, genannt werden. Es bildet ein gut krystallisiertes Salz und dient daher vielfach zur Reindarstellung von Zirkonsalzen. Es schmilzt unscharf bei Rotglut und ist Hauptausgangsmaterial für die Darstellung von Zirkonmetall.

Zirkonsulfat, $Zr(SO_4)_2$, eine weiße, krystallinische Masse, erhält man beim Abrauchen von Zirkondioxyd mit Schwefelsäure bei 400°; bei 750° zersetzt sich das Salz vollständig in ZrO_2 und SO_3; doch beginnt das Salz schon bei 500° eine merkliche SO_3-Tension zu zeigen. Löst man das Salz in Wasser, so tritt eine weitgehende Zersetzung durch Hydrolyse sowie durch Bildung komplexer Zirkoniumschwefelsäuren ein. Aus einer Lösung von Zirkonsulfat in verdünnter Schwefelsäure krystallisiert das Tetrahydrat, $Zr(SO_4)_2 + 4\,H_2O$, in Krusten aus. Zusatz von Schwefelsäure zu einer Zirkonsulfatlösung bewirkt nach einiger Zeit Ausscheidung des Dihydrats. Durch weiteren Zusatz wird die Löslichkeit stark herabgedrückt. Diese Löslichkeitserniedrigung durch H_2SO_4 wird zur Abscheidung von Zirkonsulfat im Fabrikationsgang für Zirkonoxyd benützt. Die *konz.* Lösung des Sulfates enthält die komplexe Zirkonschwefelsäure, $[Zr_4(SO_4)_3(OH)_8]H_4$. Bei Verdünnung entstehen schwefelärmere Komplexe, und schließlich scheidet sich das Salz $Zr_4(SO_4)_2(OH)_{10} + 15\,H_2O$ in sehr reinem Zustande aus. Dieses letztere Salz spielt bei der Reindarstellung von Zirkonoxyd nach dem Sulfatverfahren eine große Rolle. Kaliumsulfat fällt aus *konz.* Zirkonsulfatlösungen fast alles Zirkon in Form von $(ZrOSO_4)_3\,K_2SO_4 + 8\,H_2O$. Zirkonsulfat wie auch andere Zirkonsalze sind mehrfach an Stelle von Zinnsalzen zum Beschweren von Seide vorgeschlagen worden (STERN, *D. R. P.* 276423; E. RISTENPART, *Färb. Ztg.* **29**, 26). Sie haben sich aber nicht eingeführt, da die Beschwerung zu gering ist und die Seide einen rauhen Griff bekommt.

Von geringerer Bedeutung sind noch folgende Zirkonsalze:

Zirkoncarbonat. Ein neutrales Salz ist nicht bekannt. Basische Salze, z. B. $3\,ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot H_2O$, entstehen als weiße Niederschläge beim Versetzen einer Zirkonsalzlösung mit Alkalicarbonat. Sie sind im Überschuß des Fällungsmittels sowie in Essigsäure leicht löslich.

Zirkonphosphate. Es sind in der älteren Literatur eine ganze Reihe von Zirkonphosphaten beschrieben, die aber vielfach nur Adsorptionsverbindungen darstellen. Sichergestellt ist nur die Existenz des Salzes $ZrO\,(H_2PO_4)_2$ (V. HEVESY, *Ztschr. angew. Chem.* 38, 774). Charakteristisch und für den analytischen Nachweis des Zirkons wichtig ist die Schwerlöslichkeit der Phosphate in Mineralsäuren.

Analytisches. Nachweis. Zum Nachweis des Zirkons sind folgende Reaktionen geeignet: 1. Das Oxalat löst sich in überschüssiger Oxalsäure. Diese Reaktion unterscheidet das Zirkon von sämtlichen seltenen Erden, da die Oxalate der Cerit- und Yttererden wie auch des Thors in überschüssiger Oxalsäure fast unlöslich sind. 2. Das Fluorid löst sich in überschüssiger Flußsäure und in Alkalifluorid. Die Fluoride des Thors, der Ytter- und Ceriterden sind unlöslich. 3. Aus Zirkonsalzlösung fällt starke Salzsäure das in Salzsäure schwer lösliche, gut krystallisierte Oxychlorid $ZrOCl_2 + 8\,H_2O$. 4. Zirkon fällt aus stark salpetersaurer Lösung durch eine Natriumsubphosphatlösung als weißes Subphosphat (Analogie mit Thor und Titan).

Alizarinsulfosäure in saurer Lösung ist ein gutes Reagens auf Zirkon (rotvioletter Lack) (DE BOER, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 133; **1926**, I, 1601; II, 3066). — β-Nitroso-α-naphthol gibt in alkoholischer Lösung mit salzsauren Zirkonsalzlösungen rote Färbungen (BELLUCCI und SAVOCA, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2531).

Bestimmung und Trennung. 1. Man fällt das Zirkon als Hydroxyd mit Ammoniak und glüht; Wägungsform ZrO_2.

2. Von Thorium und den seltenen Erden trennt man Zirkon mit Oxalsäure. Man fällt die schwach salzsaure Lösung mit einem reichlichen Überschuß an Oxalsäure. In der Lösung verbleibt zusammen mit *Fe, Cr, Al* das Zirkon. Handelt es sich um die Trennung des Zirkons von den Ceriterden, so kann man die Trennung auch mit Ammonoxalat vornehmen, worin Zirkonoxalat löslich, die Oxalate der Ceriterden nahezu unlöslich sind.

3. Von den 3wertigen Erden und Thorium kann man Zirkon auch durch die Flußsäuremethode trennen; Zirkonfluorid ist in Flußsäure löslich, Thorfluorid und die Fluoride der seltenen Erden bleiben zurück.

4. Von *Fe, Cr* und *Al* kann man Zirkon trennen durch Fällung des Zirkons mit einer 10%igen Ammoniumphosphatlösung in Gegenwart von 20%iger Schwefelsäure. Im Filtrat kann *Fe* ohne Rücksicht auf das vorhandene Ammoniumphosphat mit Kaliumpermanganat titriert werden (P. NICOLARDET und A. REGLADE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **168**, 348 [1919]). Über die Trennung von *Fe, Al* von Zirkon mittels Ammoniumcarbonats s. LESSING, *Ztschr. analyt. Chem.* **67**, 341.

5. Trennung des Zirkons vom Titan: MOSER und LESSING, *Monatsh. Chem.* **45**, 323; SCHRÖDER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **72**, 89; *Ztschr. analyt. Chem.* **54**, 613.

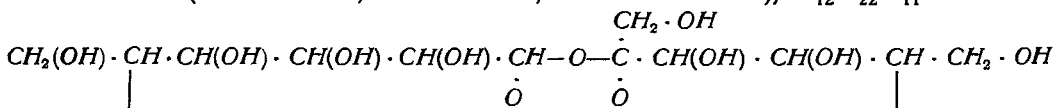
6. Trennung vom Hafnium. *a)* Verschiedene Löslichkeit der Ammoniumdoppelfluoride (HEVESY, *Ztschr. angew. Chem.* 38, 228; *Ztschr. anorgan. Chem.* **144**, 69; **165**, 16, 21; *E. P.* 226 180; *F. P.* 583 714). *b)* Fraktionierte Krystallisation der Oxalate (*E. P.* 220 936). *c)* Fraktionierte Fällung als Phosphate aus oxalsaurer Lösung (DE BOER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **150**, 210). *d)* Fraktionierte Destillation der Chloride (ARKEL und DE BOER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **141**, 289 sowie *F. P.* 584 373).

Literatur: FRANCIS P. VENABLE, Zirkonium and its Compounds. New York. Verlag von The Chemical Catalog Company 1922. Vollständige Literatur bis 1930 findet sich im Neuen Handwörterbuch der Chemie, Bd. X, S. 588ff (WEISS), Berlin 1930. *Fritz Wirth, L. Stuckert.*

Zitroflavin 8 G (*I. G.*) ist ein gelber basischer Farbstoff.

Zitronengelb, Fettfarbe (*I. G.*), ist ein basischer Farbstoff für Fette, Öle und Wachs, Ceresin, Stearin und Paraffin, in denen er löslich ist. *Ristenpart.*

Zucker (Rohrzucker, Saccharose, Saccharobiose), $C_{12}H_{22}O_{11}$:

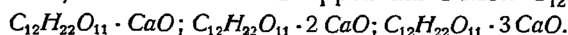


ist ein Kohlenhydrat (Bd. **VI**, 584), u. zw. ein Anhydrid der d-Glucose und d-Fructose, dem nach Untersuchungen von E. FISCHER wahrscheinlich obige Formel zukommt. Er bildet in seiner reinsten Form als Kandiszucker große, klare, flächenreiche Krystalle des monoklinen Systems. In Wasser ist Zucker leicht löslich, u. zw. in heißem mehr als in kaltem. In unreinem (also salzhaltigem) Wasser ist die Löslichkeit eine andere. Im allgemeinen gilt, daß kleine Mengen von anwesenden Salzen die Löslichkeit des Zuckers ein wenig verringern, größere Mengen derselben Salze die Löslichkeit aber erhöhen. Das ist für seine Gewinnung von großer Bedeutung; denn die Salze des Rohsaftes oder der Melasse halten einen Teil des Zuckers in Lösung und hindern ihn demnach am Auskrystallisieren. In starkem Alkohol ist Zucker schwer löslich.

Das spezifische Drehungsvermögen (Bd. III, 707) des Zuckers hat bei Konzentrationen bis zu 30 *g* in 100 cm^3 wässeriger Lösung den Wert $[\alpha]_D^{20} + 66{,}5^0$. Es wird durch Änderungen der Konzentration und Temperatur nicht erheblich beeinflußt. Durch Einwirkung von Wärme wird Zucker im festen Zustande wie in — reiner oder unreiner — Lösung zersetzt und je nach der Art, Dauer und Höhe der Erhitzung mehr oder weniger zerstört; dabei entstehen neben verschiedenen, zum Teil noch nicht ganz aufgehellten Körpern auch Farbstoffe und sog. „Überhitzungsprodukte" (Karamelkörper). Zucker reduziert nicht alkalische Kupferlösung, reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert. Bei der Hydrolyse („Inversion") durch Säuren oder durch das in der Hefe enthaltene Enzym „Invertin" liefert er ein Gemisch gleicher Teile d-Glucose und d-Fructose („Invertzucker"), das nunmehr FEHLINGsche Lösung reduziert und von Alkalien unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Der Zucker verbindet sich mit Basen zu Saccharaten. Die technisch wichtigsten sind die Saccharate des Calciums, des Strontiums und des Bleis, weil sie die Grundlage für Melasseentzuckerungsverfahren bilden (s. S. 834).

Calciumsaccharate. Je nach den Bildungsbedingungen entstehen Mono-, Bi- oder Trisaccharat mit 1, 2 oder 3 CaO-Gruppen auf 1 *Mol.* $C_{12}H_{22}O_{11}$:



$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO;\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,CaO;\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,CaO.$$

Strontiumsaccharate. Es existieren ein Mono- und ein Bistrontiumsaccharat: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5\,H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$ (s. S. 835).

Die Alkalimetallsaccharate sind Melassebildner, d. h. sie bilden leicht lösliche, sirupöse Körper, die den Zucker am Auskrystallisieren hindern.

Auf die Bildung von Saccharaten ist es zurückzuführen, daß Salze in Zuckerlösungen meist löslicher sind als in reinem Wasser bei sonst gleichen Bedingungen. Steigt aber der Zuckergehalt der Lösung auf ein jeweils bestimmtes Maß, so werden sie oft wieder weniger löslich und fallen aus. Daher kommt es, daß beim Konzentrieren des Dünnsaftes in der Verdampfstation verschiedene Calciumsalze ausfallen (s. S. 808).

Von Säurederivaten des Zuckers sei die bei 67^0 schmelzende, bitter schmeckende Octaacetylsaccharose erwähnt.

Je nach der Hauptpflanze, aus der der Zucker gewonnen wird, spricht man von Rübenzucker oder von Rohrzucker. In beiden Pflanzen kommt der Zucker schon als solcher von der Natur fertig gebildet vor.

Der Zucker ist das Produkt der Assimilation der grünen Pflanzen- (Blatt-) Zellen. Durch diesen Vorgang vermag die chlorophyllhaltige Blattzelle der Rübe durch Aufnahme von CO_2 und Wasser aus der Luft unter Abscheidung von Sauerstoff (schließlich über Bildung von Formaldehyd) Kohlenhydrate zu bilden nach folgendem Schema: $6\,CO_2 + 6\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$. Dieser Lebensvorgang geht nur bei Tage (Sonnenlicht) vor sich; er braucht Wärme und Feuchtigkeit. Je günstiger diese Bedingungen, desto besser die Zuckerbildungsfähigkeit der Blätter und desto höher der Zuckergehalt der Rüben.

Das erste sichtbare Assimilationsprodukt ist die Stärke (Bd. IX, 573), entstanden durch Kondensation der einfacheren Zuckerarten. Durch pflanzliche Enzyme wird sie abgebaut, löslich und diffusionsfähig und rückwandelbar in Zucker. Die Einzelheiten der Zuckerbildung sind noch nicht geklärt. Nach STRAKOSCH entsteht der Zucker durch Zusammentritt von Dextrose und Lävulose in den Blattnerven bei Licht und wandert von hier in die Rübe. Bei der Rübenkultur darf daher der Blattapparat nicht geschädigt werden.

Für Europa hat der Rübenzucker überwiegende Bedeutung, während die Erzeugung des Rohrzuckers hauptsächlich in den auf S. 838, 839 genannten Ländern erfolgt. Rübenbau außerhalb Europas s. S. 778.

Geschichtliches. Das Bedürfnis nach Versüßungsmitteln ist dem Menschen seit ältester Zeit ebenso eigen wie das Verlangen nach Salz. Während sich aber letzteres physiologisch begründen läßt, fehlt eine solche Begründung für das Bedürfnis nach Süßstoffen. Nur soviel ist nachgewiesen, daß mit der Einführung der pflanzlichen Kost und ihrer Ausbreitung auch das Verlangen nach Honig oder süßen Pflanzenstoffen auftritt (Völkerschaften, welche ausschließlich Fleischnahrung genießen, kennen kein Verlangen nach Süßigkeiten). Honig wurde jedoch nicht nur als solcher genossen, sondern auch nach der Vergärung seiner Lösung (Met). PLUTARCH, ARISTOTELES, HOMER, SALOMO, PLINIUS und viele andere Schriftsteller des Altertums kennen, beschreiben oder preisen den Genuß von Honig und Met.

Frühzeitig mußte der Zuckergehalt des Zuckerrohres in dessen Heimat (Vorderindien) Aufmerksamkeit erregt und durch Kauen und Aussaugen des zerkleinerten Rohres das Bedürfnis nach Versüßungsmitteln befriedigt haben. Auch Auspressen des entrindeten und zerkleinerten Rohres dürfte üblich gewesen sein. Diese Art des „Zuckerkonsums" wird jedenfalls Jahrhunderte hindurch angedauert haben; die Kunst, festen Zucker aus dem Rohre zu erzeugen, kann erst für viel später angenommen werden. Nach den gegenwärtigen Forschungen haben die Inder diese Kunst zwischen dem 3. und 6. Jahrhundert n. Chr. gelernt. Bald fand der Zucker auch als Heilmittel Verwendung.

Die erste Kunde vom Zuckerrohr im europäischen Altertum bekommen wir aus der Zeit des indischen Feldzuges ALEXANDERS DES GROSZEN (327 v. Chr.), wo sich dessen Begleiter wundern, in Indien ein „Schilf" zu finden, das „Honig" ohne die Tätigkeit von Bienen hervorbringt. Von da ab erhalten wir immer mehr Kenntnis vom Rohr, seiner Verbreitung und Verarbeitung. Von Indien kam das Rohr nach China (200 v. Chr.), Java, Persien, Arabien („persisches Rohr"), sowohl im östlichen wie im westlichen Kalifat; Ägypten hatte schon um das Jahr 1000 n. Chr. eine entwickelte Zuckerindustrie und wurde zum Lehrmeister seiner ehemaligen Lehrer (China, Persien, Indien).

Manche technischen Ausdrücke und Tatsachen der Zuckerindustrie entstammen dem Altertum der Rohrzuckerindustrie. So haben z. B. die Perser, die den rohen Rohrzucker schon raffinierten – allerdings in ebenso primitiver Weise, wie sie ihn darstellten – Brote erzeugt; denn die Form ihres Zuckers war wirklich die des flachen orientalischen Brotes oder Kuchens, wie sie durch Ausgießen der heißen Zuckermasse in flache hölzerne oder irdene Gefäße und Schüsseln erhalten wurde und noch heute erhalten wird. Diese Form ist einfach und handlich – was man von den heutigen Broten wohl nicht behaupten kann; aber auch deren Form ist geschichtlichen Ursprunges. Die Perser haben dem Zucker die Kegelform gegeben, eine Form, die in Gestalt kegelförmig gerollter Düten aus Palmenblättern oder ebenso geformter Bastgeflechte noch heute niedrigeren Völkerschaften als Behälter, als Filter u. dgl. dient. Den Ägyptern verdankt die Zuckerindustrie die Einführung von Chemikalien (Alkalien, alkalische Erden) zur Reinigung des Zuckerrohrsaftes (8. Jahrhundert n. Chr.); besonders die Raffination des Zuckers wurde dort ausgebildet.

Mit der Ausbreitung der Araber und arabischer Kultur verbreitete sich auch das Zuckerrohr und die Rohrzuckerindustrie nach Nordafrika, Sizilien und Spanien (anfangs des 8. Jahrhunderts). Die Handelsbeziehungen der Araber mit den Völkern Europas sowie besonders die Kreuzzüge (1096–1291) machten den Zucker als Nahrungsmittel und Arznei hier bekannt und zu einem Handelsartikel. Konstantinopel, die süditalienischen Hafenstädte (Tarent, Amalfi), Venedig, Genua, Südfrankreich vermittelten den Handel. Im Deutschen Reich KARLS DES GROSZEN waren Regensburg, Wien, Augsburg, Nürnberg mit Venedig in engem Handelsverkehr und hoben den Verbrauch an Zucker.

Soweit nicht raffinierter Zucker bezogen wurde, wurde er hier raffiniert. In Augsburg soll die erste deutsche Raffinerie errichtet worden sein (1573), andere deutsche Städte folgten (Dresden, Hamburg, Nürnberg) Zu Anfang des 16. Jahrhunderts war Zucker noch immer ein sehr teurer Luxusartikel; die Apotheken führten eine ganze Reihe verschiedener Sorten. Mit dem Verfalle Deutschlands durch den Dreißigjährigen Krieg (1618–1648) verfiel auch sein Zuckerhandel und der Venedigs. Holland und später auch England übernahmen die Führung. Allgemein stieg der Zuckerverbrauch im 17. und 18. Jahrhundert durch die Einführung und rasche Verbreitung der Schokolade, des Tees und des Kaffees. Er wurde ein Volksnahrungsmittel und als solches ein im Großbetrieb erzeugter Massenartikel und Welthandelsprodukt. Infolgedessen machte auch seine Raffination große Fortschritte, wurde aber meist von den einzelnen „Zuckersiedereien" geheimgehalten. Lebhafte Förderung erfuhr die Raffinationsindustrie durch FRIEDRICH II. als Anhänger des COLBERTschen Merkantilsystems; ähnliches tat MARIA THERESIA für Österreich, ebenso ihr Nachfolger JOSEF II.

Indes blieb das Raffinieren noch immer eine „Hausindustrie", auch zu Anfang des 19. Jahrhunderts. Einer weiteren Entwicklung stellte sich „ein Kunsterzeugnis hindernd in den Weg: Zucker aus Runkelrüben". Und in dem Maße, wie die neue Industrie erstarkte, sank die Raffination des eingeführten Rohrzuckers in den europäischen Staaten langsam bis zur Bedeutungslosigkeit herab und machte sie ganz vom fernen Ausland unabhängig.

In Berlin hatte nämlich ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF bei seinen chemischen Studien des Saftes von Runkelrüben gefunden, daß deren Zuckerart identisch mit der des Zuckerrohres ist. Mit der Veröffentlichung dieser bedeutenden und weittragenden Entdeckung wurde der Grundstein zur europäischen Zuckerindustrie gelegt, umsomehr als MARGGRAF auch schon den Weg wies, wie der Zucker zu gewinnen sei, und auch die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser neuen Industrie erkannte.

Als MARGGRAF starb (1782), war seine Entdeckung noch nicht praktisch verwertet worden. Ihre technische Nutzbarmachung blieb MARGGRAFS Schüler FRANZ KARL ACHARD (1753–1821) vorbehalten. Dieser hervorragende Chemiker und Physiker wurde schon mit 23 Jahren Mitglied und mit 29 Jahren als Nachfolger MARGGRAFS Direktor der physikalischen Klasse der Akademie. Die Beschäftigung mit der Zuckerfabrikation und Betätigung als Landwirt auf seinem 1801 gekauften Gute Cunern zog ihn immer mehr von seinen Amtsgeschäften als Akademiedirektor ab, so daß er sich um 1804 in Pension begab und nur für sein sich gestecktes Ziel lebte. Er erkannte bald, daß nur eine möglichst zuckerreiche Rübe Gewähr für eine ökonomische Gewinnung des Zuckers biete, und studierte die Bedingungen für den Anbau einer solchen schon im Jahre 1786 auf seinem Gute Caulsdorf bei Berlin. Seine Kulturprinzipien gelten auch heute noch. Daneben vervollkommnete er die Gewinnungsmethode des Zuckers und konnte nach Überwindung größerer Schwierigkeiten seinem König und Förderer FRIEDRICH WILHELM III. am 11. Januar 1799 die erste Probe Rübenzucker überreichen. Der König förderte ACHARD, da eine königliche Kommission die Gewinnung des Zuckers nach ACHARDS Arbeitsweise günstig beurteilte. Nachdem ACHARD, mit größeren Mitteln ausgestattet, im Winter 1799/1800 eine noch größere Menge raffinierbaren Rübenzuckers erzeugt hatte, konnte er nun im Jahre 1801 mit königlicher Hilfe in Cunern (Schlesien) eine Zuckerfabrik erbauen und anfangs April 1802 in Betrieb setzen.

Nach Beendigung der ersten Kampagne legte er seine Erfahrungen in einer 1803 erschienenen (Oktober 1802 datierten) Schrift nieder, die als die Grundlage für die spätere Entwicklung des Rübenbaues und der Rübenzuckerindustrie anzusehen ist. Die „Anleitung zum Anbau der zur Zuckerfabrikation anwendbaren Runkelrüben und zur vorteilhaften Gewinnung des Zuckers aus denselben" enthält im ersten Abschnitt den Anbau und die Kultur solcher Rüben, „die den Zuckerstoff in möglichst konzentriertem reinen Zustande enthalten", im Gegensatz zu jenen Runkelrüben, die zur Fütterung dienen. Die zur Zuckergewinnung geeigneten Abarten werden aufgezählt und ihr Anbau sowie die Beschaffenheit des Bodens, dessen Düngung und Bearbeitung u. s. w. beschrieben. Der zweite Abschnitt behandelt die „Anleitung zu der Rohzuckerfabrikation aus Runkelrüben".

Auch für sämtliche Rückstände fand ACHARD Verwendung: die Preßrückstände als Viehfutter, den Schaum als Schweinefutter, die Melasse zur Rumbereitung u. s. w. Obwohl ACHARD diese Arbeitsweise verbesserte, blieben doch die erhofften Erfolge aus: „die unentwickelte mechanische Technik und die höchst mangelhafte Wärmetechnik geboten ihm Einhalt"; dazu kamen materielle Schwierigkeiten. Trotzdem wurde diese Fabrik, die täglich 3500 *kg* Rüben verarbeitete, das Ziel vieler Zuckerfabrikanten – bis sie im Jahre 1807 abbrannte. Als solche wurde sie nicht mehr aufgebaut, sondern später als Lehranstalt im königlichen Auftrag errichtet. Aber nach vorliegenden zeitgenössischen Berichten scheint sie nicht viel besser gearbeitet zu haben als vordem.

Im Jahre 1812 berichtet ein für die damalige Zeit sehr zielbewußter, weitblickender Mann, JACOB CHRISTIAN SCHMELTZER, der auch im Jahre 1812 in Trier (damals französisch) eine Zuckerfabrik eröffnete, „ist Herr VON KOPPY bis zum heutigen Tage der einzige, welcher in Preußen die Rübenzuckerfabrikation im großen eingerichtet hat; seine Fabrik scheint sogar im April 1810 die einzige in der preußischen Monarchie gewesen zu sein, da die von ACHARD zu Cunern errichtete, im übrigen nur zu Versuchszwecken bestimmte Fabrik durch eine Feuersbrunst zerstört wurde". KOPPYS Verdienste um die Gründung der deutschen Zuckerindustrie wurden erst in den letzten Jahren erkannt. Neben MARGGRAF als Entdecker, ACHARD als Begründer, ist MORITZ FREIHERR V. KOPPY (1745–1814) als Unternehmer der ersten Zuckerfabrik anzusehen, da die ACHARDsche Fabrik noch Versuchsfabrik war. KOPPY eröffnete seine Fabrik im Jahre 1806 und wird von seinem Biographen als „erster Zuckerfabrikant, der mit wirklichem ökonomischem Erfolge arbeitet und dadurch mehr als jeder andere zur Weiterentwicklung der neuen Industrie beigetragen hat", bezeichnet. Seine Fabrik verarbeitete täglich 70 Ztr. Rüben, in der ersten Kampagne 1100 Ztr. Die Ausbeute war vom Ztr. 3,41 Pfund kandisartiger Zucker und Farin, 2,97 Pfund ordinärer Sirup; aus den Preßrückständen: 1,56 *l* Schnaps (Arrak, Rum); 0,97 *l* Essig. Die Fabrik brannte im Jahre 1811 ab, wurde aber vom Sohne WILHELM V. KOPPY (1781–1864) bis zum Jahre 1830 fortgeführt. Beider Verdienst war es, die Zuckerfabrikation trotz ACHARDS materieller Schwierigkeiten zum lohnenden Gewerbe gemacht zu haben. Auch eine Schrift gab FREIHERR V. KOPPY im Jahre 1810 heraus: „Die Runkelrübenzuckerfabrikation. In ökonomischer und staatswissenschaftlicher Hinsicht praktisch dargestellt", wie überhaupt damals die Literatur über diese neue Industrie zahlreich (auch schon vorher) gepflegt wurde. Aus einem Reisebericht SCHMELTZERS aus Schlesien ist zu entnehmen, daß außer der Lehrfabrik Cunern und dem Betriebe in Krain noch Fabriken standen in Indolsbach, Schmelwitz – die Zuckerfabrikation begann festen Fuß zu fassen; sie wurde gestützt durch die Kontinentalsperre NAPOLEONS vom November 1806, in der dieser allen Handel mit England verbot. Dadurch wurde der Rübenzucker mit dem (nun nicht oder weniger) eingeführten Rohrzucker konkurrenzfähig, obwohl die Fabriken mit nur 3% Ausbeute arbeiteten. Umso schwerer litt die junge Industrie nach dem Aufheben der Kontinentalsperre (1813).

Besser erging es der französischen Zuckerindustrie, die in NAPOLEON einen energischen, mächtigen Förderer fand. In einer Zeit, wo Frankreich den Kolonialzucker noch durch Obstsirupe zu verdrängen und zu ersetzen suchte, wurde in Deutschland (Schlesien) schon Rübenzucker erzeugt. Erst 1810 trat man auch hier diesem Zucker näher – beeinflußt durch die deutschen Erfolge –, obwohl schon im Jahre 1800 eine Kommission des Institut de France Versuche zur Erzeugung des Rübenzuckers anstellte. Die neueren Versuche ergaben zum Schluß „zwei Zuckerhüte von ausgezeichneter Beschaffenheit". Diese und noch weitere Versuche durch BARRUEL und JONARD, die 74 *kg* Rohzucker lieferten, gaben den Anstoß für die Gründung der französischen Zuckerindustrie. Im Jahre 1811 erschien das Dekret NAPOLEONS, das Anpflanzung von Runkelrüben im Reiche, die Gründung von 6 Versuchsanstalten für die Zuckerfabrikation, das Verbot des indischen Zuckers und Bereitstellung von großen Mitteln zur Aufmunterung der Fabrikation von Rübenzucker anordnete. Schon 1812 erschien ein neues Dekret, das unter anderm die Errichtung von 4 kaiserlichen Zuckerfabriken, Eröffnung von 5 Zuckerfachschulen und weitere Förderung des Zuckerrübenbaues und der Zuckerfabrikation gebot. Frankreich wurde dann das Land der technischen Verbesserung der Zuckerfabrikation. 1812 fanden FIGUIER und MAGUES (unabhängig voneinander) die entfärbende Wirkung von Knochenkohle, und bald darauf wurde sie in die Zuckerindustrie eingeführt; 1828 baute HALETTE seine Verdampfpfanne mit Dampfschlange, 1830 erfand THIERRY eine leistungsfähigere, mechanische Reibe u. s. w.

Um 1820 nahm die deutsche Zuckerindustrie wieder einen Aufschwung, und insbesondere wurde die Verbindung zwischen Landwirtschaft und Zuckerindustrie gepflegt. Neue Fabriken entstanden hier, und die Industrie fand auch Eingang in Böhmen (1831 Königsaal), Mähren (1834 Seelowitz) und in anderen Ländern. In jedem einzelnen wurde die Darstellung des Zuckers verbessert, vereinfacht und lohnender gemacht. Infolge der einzelnen Verbesserungen, des vermehrten Rübenanbaues und der verbesserten Rüben wuchsen die Unternehmungen allmählich zu den heute bestehenden Riesenbetrieben.

Jedes Land ist das Geburtsland einer technischen Neuerung oder wesentlichen Verbesserung. In Deutschland: Einführung der Kohlensäure zur Saturation, Einführung moderner Verdampfapparate und Vakuumkochapparate (1830), Krystallisation in Bewegung u. s. w.; in Mähren wurde der erste Kalkofen aufgestellt, hier die Diffusion erfunden, in Böhmen die Scheidesaturation erfunden und die

Verdampfstation konstruktiv und wärmetechnisch verbessert; in Ungarn wurde die Rübenschwemme gebaut und damit der rasche und billige Transport der Rüben in die Fabrik ermöglicht.

Rasch wurden aus den großen Apotheken, die die ersten „Fabriken" eigentlich waren, wirkliche Betriebe; in den Dreißigerjahren des 19. Jahrhunderts machte schon der Rübenzucker dem Rohrzucker Konkurrenz, und manche Siedereien mußten ihren Betrieb einstellen. Die Industrie wuchs so, daß heute in einen Diffuseur mehr Rüben eingefüllt werden, als früher eine Tagesleistung ausmachte. Der große Krieg allerdings versetzte in seinen weltwirtschaftlichen Folgen der Rübenzuckerindustrie einen harten Schlag: der Rohrzucker gewann sehr an Bedeutung. Durch einen Krieg Frankreichs gegen das Deutsche Reich und die europäische Welt war der Rohrzucker von hier verdrängt worden, und 100 Jahre später fand er wieder durch einen Weltkrieg hier Eingang. Der Rübenzuckerindustrie kommt die Aufgabe zu, durch technische Vervollkommnung, der Landwirtschaft liegt es ob, durch vervollkommneten Rübenbau und vervollkommnete Rübenzüchtung dem Rübenzucker seine Stellung und weltbeherrschende Bedeutung zurückzuerobern.

Allgemeiner Gang der Zuckergewinnung aus Rüben. Da der Zucker in Wasser löslich ist, wird er ähnlich der Gewinnung von Salzen aus Schmelzen durch Herausziehen mit Wasser aus der Rübe gewonnen. Zur Fernhaltung von Fremdstoffen wird eine mechanische Reinigung der Rüben vorhergehen müssen; zur Erleichterung des Lösungsprozesses wird eine Zerkleinerung der Rüben zweckmäßig sein. Es wird demnach die Rübenzuckerfabrikation folgende Phasen durchlaufen:

I. Reinigung der Rüben; II. Zerkleinerung der Rüben; III. Gewinnung des Zuckers aus den Rüben durch „Ausziehen" (Auslaugen) mit heißem Wasser. Das Ergebnis dieser Vorgänge wird naturgemäß eine mehr oder weniger verdünnte Zuckerlösung sein, in der aber auch mehr oder weniger wasserlösliche Nichtzuckerstoffe vorhanden sein werden. Aus dieser Lösung muß der Zucker gewonnen werden. Dies geschieht durch Eindampfen der Lösung bis zu jenem Punkt, wo der Zucker zur Krystallisation kommt (Ausfallen). Da er aber in unreinen Lösungen am Ausfallen (Krystallisation) gehindert wird und unreine Lösungen auch beim Eindampfen Schwierigkeiten machen würden, muß die unreine Zuckerlösung vorher gereinigt werden. An die 3 vorhergenannten Erzeugungsphasen schließen sich demnach an: IV. Reinigung der Lösung; V. Verdampfen (Konzentrieren) der Lösung. Konzentriert man die Zuckerlösung, so erhält man Zuckerkrystalle und den Sirup. Das Gemisch beider heißt „Füllmasse" (s. S. 809). Aus ihr gewinnt man den Zucker, indem man den Muttersirup durch Abschleudern (Zentrifugieren) trennt. Da in der Praxis der abgeschleuderte Muttersirup (Grünsirup) noch Zucker enthält, wird dieser daraus gewonnen, so daß sich noch 2 Erzeugungsabschnitte ergeben: VI. Gewinnung des Rohzuckers aus der Füllmasse durch Abschleudern des Sirups; VII. Gewinnung des Zuckers aus dem Grünsirup: Nachprodukten- oder Nachzuckerarbeit; sie ergibt den Nachzucker (Nachprodukt) und die Melasse.

Kultur und Zusammensetzung der Zuckerrübe. Die Runkelrübe oder Mangold (Beta cicla) wächst am Mittelmeer, am Kaspischen Meer, in Ostindien wild. Sie muß schon im alten Ägypten kultiviert worden sein, aber auch andere Völker kannten und pflegten sie. So soll der Name Beta dem keltischen bett (d. h. rot) in bezug auf die Art mit roter Wurzel entlehnt sein. Sicher ist, daß die alten römischen Gelehrten neben der wilden auch die roten und weißen Rüben unterschieden. In Athen waren Rüben ein gewöhnlicher Marktartikel.

Die heutige „Zuckerrübe" war ursprünglich unter dem Namen Burgunderrübe in Deutschland bekannt und wurde als Viehfutter benutzt; als solches war sie in der Mitte des 18. Jahrhunderts schon allgemein gebräuchlich. Diese Rübe wurde von MARGGRAF auf die Art ihres Zuckergehaltes untersucht. Er fand, daß sowohl der „weiße Mangold" als auch der „rote Mangold" (Rübenmangold, Runkelrübe) Rohrzucker enthalten. Seine Entdeckung fand erst Verwertung, als ACHARD im Jahre 1786 mit Anbauversuchen begann und damit Erfolge erreichte.

ACHARD kannte die verschiedenen Rübensorten, z. B. die weiße schlesische Rübe, und ihren verschiedenen Zuckergehalt. Sein Bestreben war darauf gerichtet, möglichst zuckerreiche Rüben zu züchten. Dabei achtete er aber auch auf äußere Merkmale, wie Form der Wurzel und Blätter, Größe des Kopfes u. s. w. Durch die Arbeiten und Versuche VILMORINS', KNAUERS, RABBETHGES ist es gelungen, den Zuckergehalt von 2 auf 20% und mehr (Fabriksrübe) zu bringen.

Die Zuckerrübe ist eine 2jährige Pflanze. In ihrem ersten Lebensjahr speichert sie in ihrer Wurzel Reservestoffe (Zucker u. a.) auf, die sie sodann im zweiten Jahre zur Produktion des Samens verbraucht. Rüben, die schon im ersten Vegetationsjahre in Samen schießen, heißen Aufschuß- oder Stockrüben.

Anbau der Rüben. Die Rübe ist eine sehr anspruchsvolle Pflanze. Sie braucht Platz, viel Nährstoffe, Licht, Luft, Wasser. Bietet der Boden alle Bedingungen (geborener Rübenboden), so vereinfacht sich die Kultur der Rüben, im anderen Falle muß die Kunst des Rübenbauers

und das Wissen des Landwirtes das Fehlende ersetzen. Nährstoffmangel des Bodens erfordert künstliche und natürliche Düngung (Viehhaltung); stagnierende Nässe des Bodens behebt man durch Drainage u. s. w.

Die besten Ernten sind vom sog. Lößboden zu erwarten, der ebene Lage oder eine leichte Neigung nach Süden hat, humushaltig ist und nicht kiesigen Untergrund (wegen der Wasserhaltung) hat. Solche milde, humöse Lehmböden finden sich besonders zwischen Magdeburg und Halle, im mittleren Schlesien, Braunschweig u. s. w. Sandige Lehmböden und lehmige Sandböden kommen in zweiter Linie in Betracht, wenn sie nicht zu trocken sind. Ungeeignet sind schwere Tonböden. Je bessere Durchlüftung, je besseres Wasserhaltungsvermögen, je höher der Nährstoffgehalt, je leichter die Bearbeitungsfähigkeit u. s. w., desto besser der Boden für die Rübenkultur.

Bearbeitung und Düngung des Bodens. Als Vorfrucht der Rübe werden meist Halmfrüchte gebaut. Diese hinterlassen nach der Ernte auf dem Felde Stoppeln und Unkräuter. Der Boden muß zunächst von diesen befreit werden, was durch das Schälen, d. i. seichte Ackerung mit dem Schälpflug, geschieht. Im Herbst wird mit der Tiefackerung begonnen; man geht allmählich bis zu einer Tiefe von 30 *cm*. So wird der Boden (die Krume) über Winter den Witterungseinflüssen ausgesetzt, wird krümelig-locker, genügend feucht, um im Frühjahr dem keimenden Samen die richtigen Lebensbedingungen zu gewähren. Dieser wird 1½—2 *cm* tief gleichmäßig eingebracht. Man rechnet gewöhnlich 25—30 *kg* und mehr, je nach Art des Anbaues, Samen für je 1 *ha*. Dieser Samen wird seitens der Fabriken meist von besonderen Samenzuchtfirmen bezogen und den einzelnen Rübenbauern je nach dem Vertrag abgegeben. Für den Handel mit Rübensamen gibt es bestimmte Normen. Die Zeit der Aussaat hängt von klimatischen und Witterungsverhältnissen ab. Im allgemeinen wird bei uns im April bis Mai gesät.

Die Aussaat des „Rübensamens" geschieht heute fast ausschließlich mit Sämaschinen; u. zw. entweder in Reihensaat (Drill) oder in Häufchen (Dibbel). Beide Methoden werden angewendet, sie haben beide ihre Vor- und Nachteile. Bei letzterer kommt man wohl mit weniger Samen aus, erspart auch Arbeit — riskiert aber Fehlstellen. Jedenfalls muß die Sämaschine gerade geführt werden (gerade Schnüre) aus Rücksicht auf die folgenden Feldarbeiten. Wichtig ist die Standweite der Samen, da sie die Wurzelform, die Wasserentnahme aus dem Boden, die Reifezeit, den Zuckergehalt und die Reinheit, das Erntegewicht u. s. w. der Rüben bedingt. Es kommen Reihenweiten von 36 bis 40—42 *cm* und Standweiten (d. s. Entfernung in der Reihe) von 20—23—25 *cm* vor.

Entwicklung der Keimlinge. Kurze Zeit nach der Aussaat beginnt der Samen zu keimen; nach 6—10 Tagen sieht man die grünen Pflänzchen erscheinen. Nun müssen alle Unkräuter vertilgt werden; es kommt die erste Hacke, mit Hand oder meist mit Maschine. Darauf folgt das Vereinzeln. Es hat den Zweck, den zu dicht nebeneinanderstehenden Rübenpflänzchen bessere Entwicklungsbedingungen zu bieten. Sie kämen sonst nicht zur normalen Entwicklung. Das Vereinzeln besteht aus dem Verhacken der Rüben und dem Verziehen. Mit dem ersteren bezweckt man, aus den Rübenreihen Stücke herauszuhacken, so daß schließlich das Feld mit lauter einzelnen Büscheln von Rübenpflanzen besetzt erscheint. Aus jedem der stehengebliebenen Büschel werden alle Pflanzen bis auf eine mit der Hand herausgezogen. Die zurückbleibende Pflanze soll die am kräftigsten entwickelte sein. Die Entfernung zwischen den einzelnen Pflanzen hängt von vielen Umständen ab.

Je nach den Witterungsverhältnissen entwickelt sich die Rübe mehr oder weniger rasch, mehr oder weniger günstig. Das gleichzeitig wuchernde Unkraut wird durch (mehrmaliges) Hacken entfernt. Je mehr Hacken gegeben werden, desto günstiger der Ernteertrag. (Der Zucker wird in die Rübe hineingehackt.)

Entwicklung und Ernte der Rüben. Während der Entwicklung bis zur Reife steigt das Wurzelgewicht und Blattgewicht. Da die Blätter das zuckererzeugende Organ sind, wächst in gleichem Maße auch der Zuckergehalt. Ende September beginnen die grünen Rübenblätter zu gelben, d. h. abzusterben; sie hängen schlaff herunter, werden langsam braun und dürr. Dies ist das Zeichen der Rübenreife; bald folgt die Ernte. Da im Herbst noch das Rübengewicht erheblich zunehmen kann, wartet der Rübenbauer meist solange wie möglich mit dem Herausnehmen der Rübe. Die Fabriken müssen die Eigenrübe oft vorzeitig herausnehmen, um mit der Kampagne nicht zu spät im Winter fertig zu werden. Das Herausnehmen erfolgt mit Hand oder Rübenhebern. Bei der Handarbeit werden die Rüben ausgegraben (mit Spaten), in Reihen gelegt und hierauf geköpft, zu kleinen Haufen zusammengetragen und über Nacht mit Blättern bedeckt. Die Arbeit mit Maschine (Rübenheber mit motorischem oder animalischem Zuge) ist billiger, schneller und vollständiger. Besonders durch Trockenheit hart gewordener Boden verursacht durch Abbrechen bei Handarbeit größere Rübenverluste als bei Maschinenarbeit. Es gibt auch schon Rübenheber, die die gehobenen Rüben köpfen, reinigen und vom Kraute sondern.

Die geköpften Rüben werden auf kleine Haufen geworfen. Sie sollen möglichst schnell der Verarbeitung zugeführt werden. Wo dies nicht möglich, werden sie in sog. Mieten aufbewahrt. Dies sind langgestreckte Haufen von dreieckigem Querschnitt, zum Schutze gegen Frost mit Erde bedeckt; oben sind sie offen, damit die warme Luft aus den Mieten austreten kann. An eingesteckten Thermometern liest man die im Innern herrschende Temperatur ab und schließt die Mieten erst dann, wenn im Innern die Temperatur auf 5° gesunken ist. In den Mieten gehen im allgemeinen dieselben Vorgänge vor sich wie in den Kartoffelmieten (Bd. **I**, 657), also Zuckerverluste infolge Veratmung, Zersetzungserscheinungen u. s. w., die die Verarbeitungsfähigkeit der Rüben ungünstig beeinflussen.

Die Ernteerträge sind nach Boden, Witterung, Bearbeitung u. a. sehr schwankend und sind aus der Tabelle I auf S. 778 ersichtlich.

Bei der Kultur der Zuckerrübe spielt die Düngung des Feldes eine sehr wichtige Rolle, da die Rübe eine sehr anspruchsvolle Pflanze ist. Die Düngung vermehrt das Wurzelgewicht, verbessert den Boden physikalisch, erhöht den Zuckergehalt u. dgl.

Tabelle I. Rübenertrag in metrischen Tonnen vom Hektar und Ausbeute in Prozenten der Rüben. Gekürzt nach G. MIKUSCH (*Dtsch. Zuckerind.* 1931, 619).

	1926/27		1927/28		1928/29		1929/30		1930/31	
	Ertrag	Ausbeute	Ertrag	Ausbeute	Ertrag	Ausbeute	Ertrag	Ausbeute	Ertrag	Ausbeute
Deutsches Reich	28,83	15,46	26,22	15,53	26,78	16,04	27,65	16,38	33,92	15,77
Tschechoslowakei	24,14	16,72	26,58	16,77	23,91	17,65	24,43	18,65	28,51	16,87
Österreich	25,03	16,72	27,97	16,71	23,59	16,43	23,20	17,49	27,05	15,67
Ungarn	19,82	14,33	22,53	13,29	22,63	14,85	21,79	15,53	23,68	15,05
Frankreich	22,70	14,42	26,57	14,13	26,47	14,29	27,24	13,75	34,51	13,53
Belgien	23,16	16,32	25,97	14,88	30,09	14,68	29,83	14,77	33,79	15,07
Holland	30,24	15,53	24,00	15,56	29,44	16,66	30,91	15,56	33,24	15,49
Polen	18,55	16,54	17,84	15,86	19,06	17,02	20,88	18,15	25,31	17,18
Italien	29,68	13,01	22,42	13,43	25,34	13,61	26,68	14,05	29,32	12,45
Spanien	22,05	12,94	18,57	13,59	20,56	13,86	21,17	13,33	25,52	13,96
Jugoslawien	11,43	13,89	12,49	12,08	15,65	13,51	17,06	11,49	15,58	12,84
Rumänien	15,65	13,63	15,47	12,44	18,01	14,30	15,27	16,40	22,70	18,00
England	21,66	15,09	16,38	14,05	19,31	15,64	21,82	15,66	21,94	14,85
Vereinigte Staaten	22,11	14,69	22,89	15,55	23,97	17,12	23,45	15,48	25,95	14,85
Canada	22,35	12,29	17,35	16,39	15,34	15,29	16,23	16,69	19,85	14,21
Sowjet-Union (Rußland)	10,38	17,63	13,17	16,92	12,17	15,21	8,69	15,91	11,56	15,99

Alle bekannten Düngemittel finden zu ihrer Zeit und am richtigen Ort Verwendung. Der Stallmist verbessert den Boden im Winter; verdünnte Jauche als Kopfdünger, Gründüngung im Herbst, schwefelsaures Ammon vor der Aussaat; der Salpeter ist für die Rübe der beste Stickstoffdünger; er wird auch als Kopfdüngung gegeben. Superphosphat wird vor der Bestellung untergebracht oder gestreut und dann eingeeggt. Kali wird in Form von Kainit oder 40%igem Kalisalz 4–6 Wochen vor der Bestellung gegeben, Kalk in Form von Saturationsschlamm (s. S. 797).

Nicht immer wächst die Rübe so gut und ungefährdet, wie oben angenommen. Während ihres Wachstums hat sie mit einer ganzen Reihe von kleinen tierischen und pflanzlichen Feinden häufig zu kämpfen. Käfer, Schmetterlinge, Fliegen, Läuse, Nematoden u. a. befallen die Rübenblätter oder die Rüben im zarten Alter und schädigen die Ernteerträge oft ganz bedeutend. Die Kultur der Zuckerrübe umfaßt daher auch die Bekämpfung dieser Schädlinge. Dazu kommen noch Krankheiten, hervorgerufen durch Kleinlebewesen, wie Wurzelbrand, Herz- und Trockenfäule, Rübenschorf, Rotfäule, Rübenschwanzfäule, Wurzelkropf u. a. Sie durch die richtige Kultur zu verhindern oder nach ihrem Auftreten erfolgreich zu bekämpfen, gehört mit zur schwierigen Arbeit des Rübenbauers.



Abb. 256. Reife Zuckerrübe.

Abb. 256 zeigt eine reife, ideale Zuckerrübe. Eine solche soll einen kleinen Kopf besitzen, höchstens $^3/_4$–1 *kg* schwer sein und langgestreckten Körper ohne Nebenwurzeln haben. Das Blattwerk soll während der Entwicklung unbeschädigt bleiben.

Volkswirtschaftliche Bedeutung des Rübenbaues. Zuckerrübenwirtschaften haben immer einen intensiven Betrieb. Der Anbau der Zuckerrüben erfordert einen tief gelockerten, reich gedüngten Boden; während ihrer Vegetationszeit muß die Rübe mehrmals gehackt werden u. s. w. Dafür hinterläßt die Rübe den Boden in so vorzüglichem Zustande, daß er befähigt ist, den höchsten Ertrag an Körnerfrüchten, Stroh, Futtergewächsen u. a. zu geben. Außerdem gibt die Rübe selbst Blätter und Köpfe sowie die ausgelaugten Schnitte als Futtermittel. Diese wieder ermöglichen größere Viehhaltung mit der damit verbundenen Produktion von Stallmist (natürlicher Dünger), der wieder die Produktionskraft des Bodens erhöht.

Diese indirekten Vorteile des Rübenbaues gehen mehr oder weniger ganz verloren durch die jetzt überall auftretende Einschränkung des Rübenbaues infolge der gegenwärtig herrschenden Markt- und Arbeitsverhältnisse. Ein Aufgeben des Zuckerrübenbaues (etwa durch Verdrängung des Rübenzuckers durch den Rohrzucker) würde die Landwirtschaft um einige Jahrzehnte ihrer Entwicklung bringen und für die Volkswirtschaft unermeßlichen Schaden bedeuten.

Infolge seiner bodenwirtschaftlichen Bedeutung ist der Rübenbau außer in Europa in allen anderen Weltteilen verbreitet. In Ägypten (Afrika), in Sibirien und Formosa (Asien), in Australien und in den Vereinigten Staaten, Canada und in Chile.

England bemühte sich lange Zeit v rgeblich, eine eigene Rübenkultur einzuführen, da dort die Bedingungen für eine solche nicht g[illegible] sind: viel Feuchtigkeit zur rechten Zeit und Sonne. Staatliche Unterstützungen (Subsidien) [illegible]s trotzdem vermocht, eine eigene (wohl noch kleine) Rübenzuckerindustrie zu züchten (s. S. 8[illegible]

Rübenzucht. Die heutige Zuck[illegible] viel zuckerreicher als die früherer Dezennien. Diese Steigerung ist als Erfolg der Züchtun[illegible]ckerrübe anzusehen; die gesteigerten Erkenntnisse des Zuckerrübenbaues kommen erst in zwe[illegible] in Betracht. Der Zuckergehalt von Wirtschaftsrüben hat schon 20% überschritten, und es [illegible] Jahrgänge von Zuckerrübenzuchtwirtschaften bis

sogar 24% in Eliterüben zur Weiterzucht. Die Zukunft der Rübenzuckerindustrie im Kampfe mit der Rohrzuckerindustrie hängt aber nicht in letzter Linie vom Zuckergehalt der Rüben ab, daher der Rübenzucht die größte volkswirtschaftliche Bedeutung zukommt. Aus mehreren Gründen bereitet die Zuckerrübe der Züchtung ganz besondere Schwierigkeiten.

Anfangs wurde allein auf den Zuckergehalt gesehen (VILMORIN), und als der Ernteertrag durch dieses einseitige Zuchtziel nachließ, züchtete FERDINAND KNAUER die „Imperialrübe", welche neben hohem Zuckergehalt auch genügende Ertragsfähigkeit und gute Form besitzt. Auch andere gute Eigenschaften wurden den Rüben anerzogen; die Neigung zum Schossen wurde unterdrückt (wodurch man früher den Samen anbauen kann), die in Abb. 256 gezeigte schöne Form erzielt u. a.

Deutschland ist heute die Stätte der klassischen Rüben(samen)zucht, und hier wieder steht an erster Stelle die Zuckerfabrik Kleinwanzleben, wohl die größte Zuckerrübenzüchtung der Welt. Seit 1859 erfolgt hier planmäßige Züchtung der Zuckerrüben aus der sog. schlesischen Zuckerrunkel als Ausgangsmaterial. Seit 1862 wird der Zuckergehalt der Zuckerrüben mittels des Polarimeters festgestellt und gleichzeitig auch das Einzelgewicht der Mutterrüben berücksichtigt, um neben hohem Zuckergehalt auch ein gesteigertes Erntegewicht der Nachkommen zu sichern. Seit langem wird die Züchtung allgemein mittels strengster Individualauslese (Familienzucht) durchgeführt. Durch ihre Zuchtmaßregeln erzielt Kleinwanzleben heute Rüben mit doppeltem Zuckergehalte und um $^1/_3$ gesteigerte Rübenernten gegenüber dem Ausgangsmaterial. Sie hat 4 Zuchtrichtungen (Marken), u. zw. ZZ = Zuckerreichste, Z = Zuckerreiche, N = Normale und E = Ertragreichste.

Bekannte Zuchtstätten in Deutschland sind noch Quedlinburg (METTE, DIPPE), Gröbers (KNAUER), Zehringen (STRANDES) u. a., in der tschechoslowakischen Republik Prag (WOHANKA), Vetrušic (ZAPOTIL) und Dobrovice, in Frankreich (VILMORIN).

Zusammensetzung der Zuckerrübe. Die Rübenwurzel besteht aus dem Mark mit einem bestimmten Anteil an Wasser und dem Rübensaft. Im großen Durchschnitt bestehen die Rüben aus 4% Mark und 96% Saft. Die chemischen Bestandteile des Marks sind: als Hauptbestandteil Cellulose, dann die Pektinkörper, Eiweißkörper und Aschenbestandteile. Die nach der Diffusion zurückbleibenden ausgelaugten Schnitzel sind im wesentlichen zuckerhaltiges (0,2—0,5%) Mark mit anhaftendem Wasser (96%). Sie sind ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung von Pektinkörpern. Deren Chemie und Verhalten im Betriebe der Zuckererzeugung s. Bd. **VIII**, 309, 314.

Der Rübensaft enthält als Hauptbestandteil (neben dem Wasser) den Rohrzucker und andere Kohlenhydrate (Invertzucker, manchmal auch Raffinose u. a.), ferner Pflanzensäuren, Fette, Eiweißkörper und eiweißähnliche Verbindungen, Pflanzenbasen, aromatische Verbindungen, Farbstoffe u. s. w. (s. Bd. **I**, 661). Alle Bestandteile des Rübensaftes sind bisher noch nicht bekannt; die Zusammensetzung des Rübensaftes ist aber auch nicht gleichbleibend. Je nach Kulturbedingungen (Dünger, Witterung), der Erntezeit, Standort u. a. wechselt die Zusammensetzung, und es gibt Jahre, wo bald der eine oder der andere Bestandteil in größeren als den normalen Mengen auftritt.

Alle Verbindungen, die im Rübensaft enthalten sind, ohne Rohrzucker zu sein, heißen Nichtzuckerstoffe, auch wenn manche davon zu den Zuckerarten gehören. Eine Aufzählung aller Nichtzucker s. Bd. **I**, 661.

An erster Stelle sei der Invertzucker erwähnt, dessen Entstehung auf S. 834 angeführt ist. Dieser Vorgang heißt Inversion und wird durch Kochen mit Wasser, Behandlung mit Säuren in der Wärme oder durch Bakterientätigkeit hervorgerufen. Invertzucker entsteht demnach im Betriebe bei gewissen Bedingungen auf Kosten des Rohrzuckers; daher gilt die Inversion als gefährliche — aber leicht zu bekämpfende — Betriebsstörung. Alkalische und schnelle Arbeit sind die besten Mittel gegen die Inversion.

Raffinose als Bestandteil der Zuckerrübe hat den Nachteil, daß sie sowohl in ihr als auch in allen Produkten der Fabrikation, besonders in der Melasse, infolge ihrer viel größeren optischen Aktivität $[\alpha]_D = +104{,}5^0$ mehr Zucker vortäuscht als tatsächlich vorhanden. Im Betriebe ist sie gegen die üblichen chemischen Angriffe von Kalk und Wärme sehr widerstandsfähig und durchläuft alle Betriebsstadien, um sich dann in der Melasse anzuhäufen; besonders reichlich findet sie sich in der Restmelasse von der Strontianentzuckerung (s. S. 835).

Von den organischen Säuren (Pflanzensäuren) sind insbesondere Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure u. s. w. zu nennen. Sie geben unlösliche Calciumsalze (in

konz. Zuckerlösungen) und sind aus den Inkrustationen der Verdampfapparate isoliert worden. Auch Milchsäure (in Melassen), Äpfelsäure und Citronensäure sind nachgewiesen.

Desgleichen gibt es im Rübensaft – je nach den Wachstumsverhältnissen – verschiedene Aminosäuren und Amide, z. B. Leucin (α-Aminoisobutylessigsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (Aminoglutarsäure) bzw. Asparagin und Glutamin (Aminoglutarsäureamid). Die für den Zuckerfabrikbetrieb wichtigste Eigenschaft der letzten beiden Amide ist die, daß sie bei Einwirkung von Alkalien (also in den alkalischen Säften) leicht in Ammoniak und Aminosäuren zerfallen, welch letztere (da das Ammoniak entweicht) einen Rückgang der Alkalität der Fabriksäfte bewirken (s. S. 807).

Ähnliches gilt von der großen Gruppe der Eiweißkörper, die leicht bei den Betriebsbedingungen abgebaut werden zu Propeptonen oder Albumosen, dann zu (echten) Peptonen und weiter zu Polypeptiden, über Dipeptide zu Aminosäuren. Dieser Abbau erfolgt durch Einwirkung von Wärme, Alkalien, durch Fermente u. s. w. Über die Eiweißkörper und ihren Abbau unter den Bedingungen des Betriebes s. Bd. IV, 349.

Die Pflanzenbasen sind vertreten durch das Betain (Trimethylglykokoll) und das Cholin, das im Lecithin der Rüben gefunden wurde; dieses ist ein Bestandteil des Rübenfettes.

Das Rohfett kommt nur in geringen Mengen vor und macht sich im Betriebe nicht unangenehm bemerkbar. Nicht erkannt sind heute noch trotz gründlicher Forschung die Farbstoffe und die Riechstoffe der Rüben, die teils während der Fabrikation oder in den Fertigprodukten auftreten. In neuerer Zeit wurde die Anwesenheit von Saponinen in den Rüben und Rübensäften erkannt und damit für das häufige Schäumen von Säften eine Erklärung gefunden (s. Bd. IX, 75).

Von den Enzymen kommen mehrere Arten in den Rüben vor (Invertase, Zymase, Tyrosinase, Katalase u. a.). Auch Vitamine wurden darin gefunden, aber diese Befunde sind noch nicht recht gesichert.

Zu den organischen Verbindungen kommen noch die Aschenbestandteile (Chloride, Sulfate, Nitrate).

Tabelle II gibt einen Anhaltspunkt für die Mengenverhältnisse mancher Stoffe in den Rüben oder in den Rübensäften.

Untersuchungen von ANDRLIK und URBAN ergaben folgende Minima und und Maxima bei Analysen von Rübenpreßsäften:

Tabelle II.

Ausgepreßter Rübensaft		Reduzierende Substanz	Acidität in 100 cm^3 Saft	Gesamt-N im Brei %	Im Rübensaft						
Pol.	Asche				Gesamt-N in %	Ammoniak-N (azotom.)	Ammoniak- und Amino-N	Aminosäure-N	Nitrat-N	N durch phosphorwolframsaures Na	Eiweiß-N (STUTZER)
–	0,436	0,10	20,7	0,167	0,139	0,008	0,008	0,036	0,002	0,018	0,063
–	0,916	0,34	34,4	0,411	0,396	0,025	0,079	0,127	0,010	0,073	0,113
Auf 100 Tl. Trockensubstanz bezogen:											
80,0	2,11	0,50	8,6	0,78	0,77	0,055	0,032	0,182	0,010	0,072	0,322
90,4	3,80	1,36	16,4	1,96	1,64	0,124	0,327	0,528	0,039	0,403	0,556

Die Rübenwurzel enthält in ihrem Innern nicht eine homogene Zuckerlösung, sondern verschiedene Teile der Rüben zeigen nach vielen Untersuchungen verschiedenen Zuckergehalt. Bei Betrachtung der Abb. 257 wird man finden, daß im Kopf und im Schwanz sich Partien des geringsten Zuckergehalts finden. Nach der bestehenden Korrelation werden also auch hier die meisten Nichtzuckerstoffe vorhanden sein. Rübenkopf und Schwanz werden daher für die Fabrikation des Zuckers

weniger wertvoll sein. Sie sind nicht erwünscht. Der Kopf wird mit dem Blattwerk abgeschnitten (geköpft), Schwänze brechen beim Transport der Rüben vielfach ab. Die Minderwertigkeit von Spitze (Schwanz) und Kopf zeigen auch die Untersuchungen von BARTOŠ (1902/03) (Tab. III): Trotz dieser Erkenntnis begnügt man sich heute vielfach mit einem bloßen „Spitzen" der Rüben, d. i. ein unvollständiges Köpfen mit einem Schrägschnitt; man nimmt unreinere Säfte in Kauf, um an Rübengewicht zu gewinnen. Als Gegenwert bucht man auch eine größere Melassenmenge, auf 100 Tl. Rüben berechnet.

Wertbestimmung der Rüben. Eine Rübe wird für den Zuckerfabrikanten im allgemeinen umso besser sein, je mehr Zucker sie enthält. Nicht deshalb, weil der Zuckergehalt der einzige ausschlaggebende Faktor ist, sondern weil mit steigendem Zuckergehalt im allgemeinen ein Sinken der Nichtzuckerstoffe (organisch und anorganisch) verbunden ist (Korrelation).

Tabelle III.

	Spitze 2,34%	Mitte 92,36%	Kopf 5,3%
Trockensubstanz	25,00	25,85	26,40
Zucker	16,40	19,05	13,20
Asche	0,89	0,30	1,85
Mit H_2O auslaugbarer Rückstand	6,12	5,16	9,31
Reinheitsquotient	86,77	92,62	77,18

Da neben dem Zucker noch Nichtzuckerstoffe in den Rüben enthalten sind, wurde bald die Aufmerksamkeit auf diese gelenkt, weil sie die Ausbeute und die Verarbeitung der Rüben zumindest ungünstig beeinflussen. Es ist daher möglich, daß eine Rübe wohl zuckerreicher als eine zweite sein kann, aber weil sie mehr Nichtzuckerstoffe enthält als die erste, doch minderwertig für den Zuckertechniker ist. Das Plus an Zucker wird durch ein Plus an Nichtzucker aufgewogen. Da man sonach einsah, daß der Zucker nicht allein maßgebend für die Bewertung der Rüben sein könne, man vielmehr auch den Nichtzuckergehalt der Rüben zu diesem Zwecke heranziehen müsse, ersann man den Begriff des Reinheitsquotienten. Rüben mit höheren Reinheitsquotienten sind demnach, bei gleichen Verhältnissen, solchen mit geringerer Reinheit vorzuziehen und fabrikatorisch die besseren.

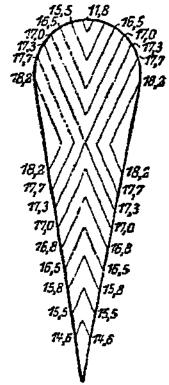


Abb. 257. Schematische Darstellung des Zuckergehalts der Rübe.

Unter Reinheitsquotient versteht man jene Zuckermenge, welche in 100 Tl. Trockensubstanz der betreffenden zuckerhaltigen Lösung (Saft od. dgl.) enthalten ist: $Q = \frac{100 \times \text{Zucker}}{\text{Trockensubstanz}}$. Er ist der meist gebrauchte Wertmesser für alle Säfte und Produkte der Zuckerfabrikation.

Verarbeitung der Rüben auf Rohsaft und Schnitzel. Die Verarbeitung der Zuckerrüben auf Zucker beginnt mit der Ernte der reifen Rübe. Die Zuckerindustrie ist eine Saisonindustrie, d. h. sie arbeitet nur in einem bestimmten Zeitraum des Jahres; man nennt ihn „Kampagne", auch „Betriebszeit". Diese erstreckt sich für Fabriken mit wenig Rüben von Mitte Oktober bis Mitte oder Ende Dezember und für Betriebe mit sehr viel Rüben von Mitte September bis Mitte Januar. Außer der zu verarbeitenden Rübenmenge spielen noch andere Faktoren mit: ob eigene oder fremde Rüben verarbeitet werden, die Tagesleistung der Fabrik, die Lage auf dem Zuckermarkte, Witterungsverhältnisse u. dgl.

Über Weihnachten hinaus arbeitet man nicht gerne, vor vollständiger Reife der Rüben beginnt man nicht gerne; doch gibt es die oben angeführten Umstände, die dazu zwingen. Da bei günstiger Witterung noch im Monate Oktober der Zuckergehalt der Rüben sich vergrößert, verliert man durch früheren Beginn an Ausbeute; über Weihnachten hinaus soll man aber auch nicht arbeiten, weil die eingemieteten Rüben Zuckerverluste durch Atmung erleiden, die Zufuhr zur Fabrik erschwert wird und man Gefahr läuft, ein durch Frost beschädigtes Material verarbeiten zu müssen; dadurch kann wieder an Ausbeute verlorengehen, was man durch späteren Kampagnebeginn zu gewinnen hoffte.

Zufuhr und Reinigung der Rüben.

Die geernteten Rüben werden mit Feldbahn, Wagen, Waggons oder ähnlich der Fabrik zugeführt. Auf dem Wege dahin oder vor der Fabrik werden die Rüben verwogen und je nach den Übernahmebedingungen die „Schmutzprozente" abgezogen. Unter Umständen müssen zu diesem Zwecke „Waschproben" gemacht werden, d. h. es muß durch eine Probewaschung der Schmutzgehalt eigens festgestellt werden.

Nun werden die Waggons oder Rübenfuhren zu den Schwemmkanälen geführt und hier meist durch Handarbeit entladen. Die Schwemmanlage besteht aus einem Schwemmkanal (Schwemmrinne) von U-Querschnitt mit mehr oder weniger steil aufragenden Böschungen (Beton oder Mauerwerk). Die Rinne ist mit Holz- oder Blechbrettchen bedeckt, so daß die abgeladenen Rüben den durch die Böschungen eingenommenen Raum erfüllen. Durch die Rinne fließt Wasser — Abfallwasser der Kondensation — und trägt die hineingeworfenen Rüben der Fabrik zu (s. Abb. 258).

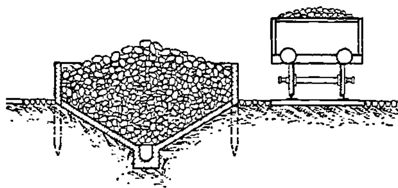


Abb. 258. Rübenlager mit Schwemmrinnenanlage der SANGERHAUSER AKT.-MASCHINENFABRIK, Sangerhausen.

In neuerer Zeit sind mechanische Rübenentladevorrichtungen gebaut worden, um die Abladespesen zu verringern. Eine solche Konstruktion ist z. B. die „Elfa"-Rübenabladung von GRUNDMANN-FÖLSCHE. Hier erfolgt die Entleerung der Rübenwaggons mittels eines kräftigen Wasserstrahles, der durch ein bewegliches Schwenkrohr nach Bedarf gerichtet werden kann. Der einzelne Waggon steht auf einer Betonplatte knapp neben der Schwemmrinne. Infolge ihrer Vorzüge, nämlich Schonung der Rüben, Vorwaschen der Rüben, große Leistungsfähigkeit und Ersparnis an Arbeitskräften, hat diese Wasserabladevorrichtung schnell in der Zuckerindustrie Eingang gefunden.

Weniger bewährt haben sich bei uns verschiedene Waggonkippanlagen; mehr in Amerika.

Wie immer die Rüben in die Schwemmkanäle abgeladen werden, so müssen sie, um in die stets höher gelegene Waschmaschine zu gelangen, vom Ende des Schwemmkanals so hoch gehoben werden, daß sie in die Waschmaschine hereinfallen können. Dies geschieht entweder durch Rübenhubräder oder durch Rübenschnecken. In beiden Fällen wird vorher dafür gesorgt, daß sich das schmutzige Schwemmwasser von den Rüben abscheidet (Siebe, Lattentröge) und nur diese in die betreffende Hebevorrichtung gelangen. Abb. 259 zeigt, wie die Rüben am Ende der Schwemmrinne unten in die Taschen des Rübenhubrades, das sich nach rechts bewegt, gelangen und oben in die Waschmaschine ausgeworfen werden.

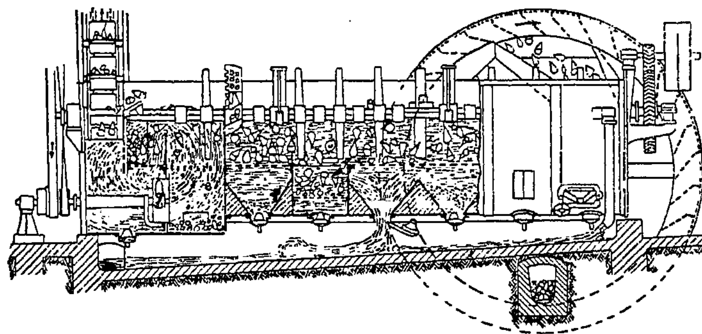


Abb. 259. Rübenhubrad mit Rübenwäsche und Steinfänger von C. KULMIZ, Saarau i. Schlesien.

Abb. 260 zeigt eine Rübentransportschnecke mit den links unten aus der Schwemmrinne zuschwimmenden Rüben, mit in der Mitte abfließendem Schwemmwasser und oben herausgeworfenen Rüben (Waschmaschine im Querschnitt).

Der Transport der Rüben von der Schwemme in die Waschmaschine, also die Überwindung des Höhenunterschieds, geschieht in neuerer Zeit vielfach durch Mammutpumpen, bei denen Preßluft als Fördermittel dient.

Derartige Anlagen werden von A. BORSIG, Berlin, gebaut; Abb. 261 zeigt ein Rübenhebewerk nach BEDUWÉ der MASCHINENFABRIK GREVENBROICH. Die von BEDUWÉ eingeführte Abänderung besteht darin, daß er im aufsteigenden Rohr der Mammutpumpe den Schieber *s* eingebaut hat, der leicht beweglich ist. Wenn sich der untere Teil der Pumpe durch Rüben oder Steine verstopft hat, so genügt ein kurzes Schließen des Schiebers, um die Verstopfung durch die dann den umgekehrten

Weg nehmende Luft zu lösen. Der Luftkompressor komprimiert die angesaugte Luft, welche zunächst einen Luftbehälter als Kühler und Reiniger passiert, drückt sie durch die Luftleitung in die Förderleitung und zieht durch diese das Schwemmwasser samt der Rübe aus dem Schwemmkanal nach (durch die Zulaufleitung). Die gehobene Rübe samt dem Wasser gelangt über den *Steinfänger* und *Wasserabscheider*, woselbst das Schmutz- (Schwemm-) Wasser abläuft, schließlich in die Rübenwaschmaschine.

Die Mammutpumpe kann man auch verwenden, um das ablaufende Schmutzwasser (mit Sand, Schwänzen und Rübenstücken) wegzupumpen. In manchen Fällen muß aber ein *Mammutbagger* hierzu angewendet werden. Er ist eine pneumatische Fördervorrichtung auch auf große Entfernungen.

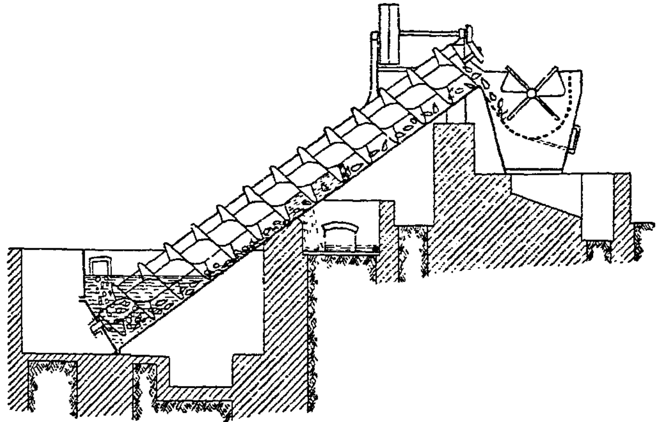


Abb. 260. Rübentransportschnecke mit Waschmaschine der AKTIEN-MASCHINENFABRIK SANGERHAUSEN.

Die *Rübenwäsche* zeigt im Querschnitt die Gestalt eines Troges (Abb. 260) mit Rührarmen. Abb. 259 zeigt, wie diese kräftigen Arme die Rüben erfassen und im Waschwasser durchquirlen. Diese Wäsche heißt daher auch *Quirlwäsche*, im Gegensatze zur älteren Trommelwäsche. Die Rüben werden hier von anhängendem Schmutz, Erde, Steinchen u. s. w. befreit; diese setzen sich in den trichterförmigen Ansätzen der Waschmaschine (Abb. 261) ab und werden von hier, je nach dem System, zeitweilig und automatisch abgelassen.

Aus der Waschmaschine werden die gereinigten Rüben durch korbartig erweiterte Arme herausgeworfen (mitgehende Steine gelangen in den Steinfänger) und schwimmen auf einem passenden Transporteur dem *Rübenaufzug* zu. Dieser besteht aus auf Ketten aufgehängten Körben oder Taschen mit Öffnungen zum

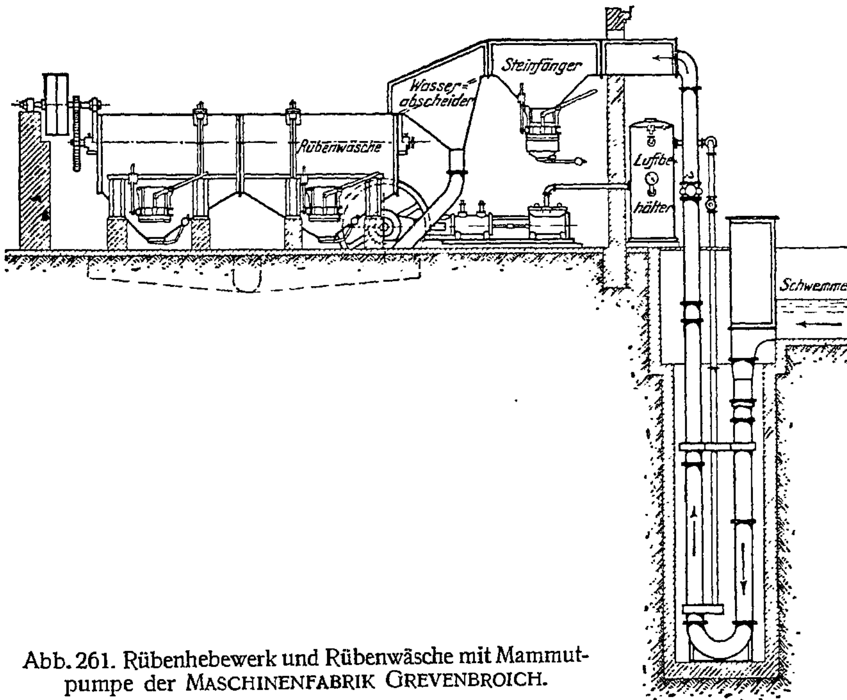
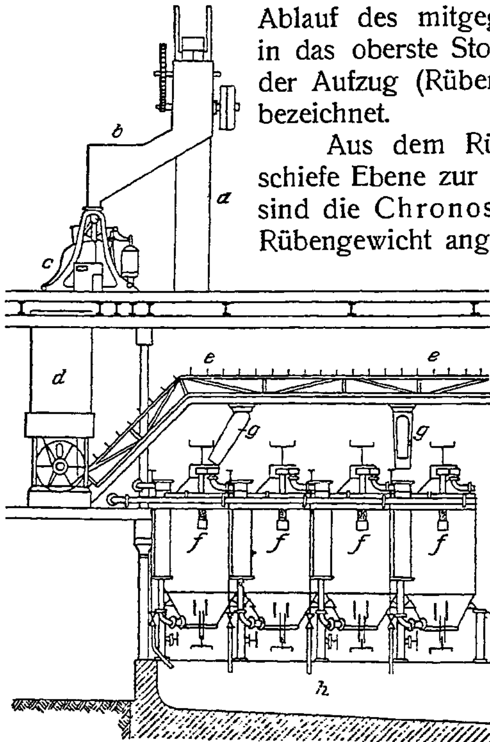


Abb. 261. Rübenhebewerk und Rübenwäsche mit Mammutpumpe der MASCHINENFABRIK GREVENBROICH.



Ablauf des mitgegangenen Wassers und hebt die Rüben in das oberste Stockwerk der Fabrik. In Abb. 259 ist links der Aufzug (Rübenpater) sichtbar, in Abb. 262 ist er mit *a* bezeichnet.

Aus dem Rübenaufzug fallen die Rüben über eine schiefe Ebene zur automatischen Rübenwaage. Bekannt sind die Chronos- und Librawaage, die automatisch das Rübengewicht angeben.

Zerkleinerung der Rüben; Herstellung der Rübenschnitzel.

Aus der Waage fallen die Rüben über eine schiefe Ebene in die Rübenschnitzelmaschine und werden hier durch ihre eigene Schwere auf die rotierende Scheibe gedrückt. Diese trägt im Messerkasten Schnitzelmesser, welche die Rüben in nudelförmige Schnitte zerschneiden; ihr Querschnitt ist rinnenförmig oder prismatisch je nach den Messern und anderen Umständen.

Aus der Schneidmaschine fallen die Schnitzel auf einen Rechentransporteur oder ein Transportband u. dgl.

Abb. 262. Diffusionsbatterie mit Rübenaufzug, Rübenwaage und Schneidemaschine. *a* Rübenaufzug; *b* schiefe Ebene; *c* Rübenwaage; *d* Schneidmaschine; *e* Transporteur; *f* Diffuseur; *g* Einfüllrinne für die Schnitzel; *h* Gosse für ausgelaugte Schnitzel.

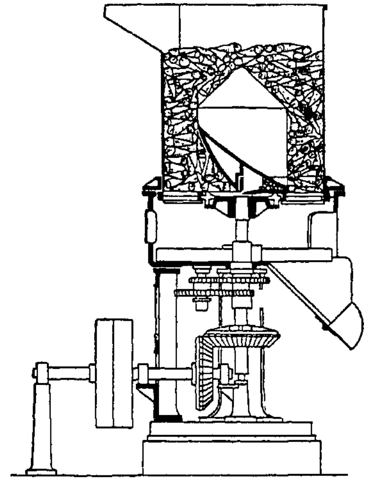


Abb. 263. Schnitt durch die Rübenschnitzelmaschine von Selwig & Lange, Braunschweig.

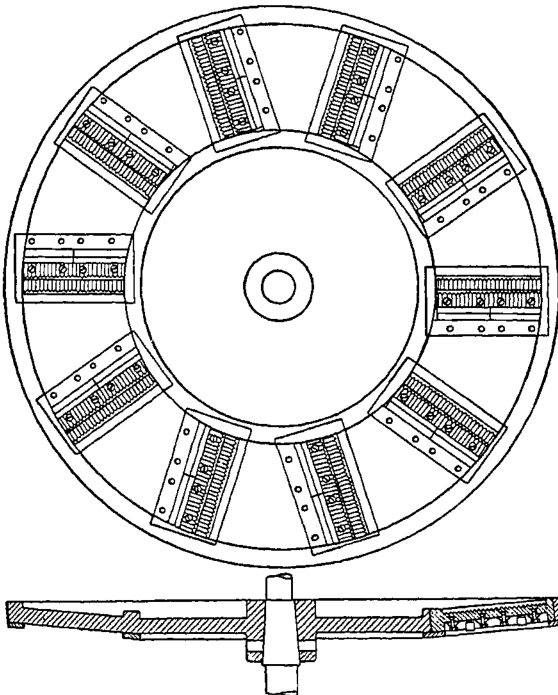


Abb. 264. Scheibe einer Schnitzelmaschine mit Doppelmesserkästen von oben und im Schnitt gesehen.

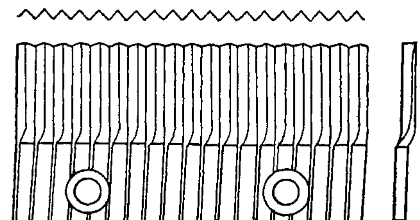


Abb. 265. Gefrästes Königsfelder Messer mit Schneide von unten.

und werden so der Diffusion zugeführt, wo sie durch Blechrinnen in die einzelnen Diffuseure gefüllt werden.

Abb. 262 zeigt den Weg der Rübe vom Aufzug bis zum Diffuseur (Längs- und Querschnitt) und den Weg der ausgelaugten Schnitzel (*h*).

Weitere Einzelheiten bringen die folgenden Abbildungen. Abb. 263 zeigt den Querschnitt durch eine Rübenschnitzelmaschine. Durch Riemenantrieb und Zahnradübersetzung kommt die senkrechte Spindel in Umdrehung; sie trägt fest eine Scheibe, die diese Umdrehungen mitmacht. An der Scheibe sind Öffnungen für die Messerkasten mit den Messern. Sie werden in die Scheibe eingesetzt und schneiden bei ihrer raschen Umdrehung aus den Rüben Schnitzel heraus, deren Form von der der Messer abhängt. Abb. 264 zeigt die Scheibe mit Messerkasten und Abb. 265 die häufig gebrauchten Königsfelder Messer.

Um gute Schnitzel zu erhalten, müssen die Schneidmaschinen immer voll gehalten und die Messer immer scharf sein. Zum Schärfen der Messer benutzt man Schleifmaschinen mit rotierender Carborundumscheibe.

Sehr leistungsfähig ist die Turbinen-Schneidmaschine von HAMPEL. Zum Unterschiede von den obengenannten Typen stehen die Einlagen mit den Messern senkrecht in einem unbeweglichen Zylinder; die im Innern schnell rotierende „Turbine" drückt durch die Fliehkraft die nachdrängende Rübe an die Messer, die aus der bewegten Rübenmasse die Schnitzel ausschneiden. Diese Maschine hat also keine waagrecht liegende Schneidscheibe. Sie gewährt den Vorteil, daß man die Schnitzel der einzelnen Messer(kasten) separat sieht und vergleichen kann und daß sie sich dem wechselnden Betriebe leicht anpassen läßt.

Saftgewinnung. Rohsaft und ausgelaugte Schnitzel.

Man gewann früher den Saft durch Pressen, wobei die Rüben zu Brei zerrieben und der Brei zwischen Preßtüchern hydraulisch gepreßt wurde. Hierbei konnte natürlich nicht die Gesamtmenge des Zuckers gewonnen werden; jedoch erhielt man wertvolle Rückstände für die Viehfütterung. Im Jahre 1865 führten FL. und JUL. ROBERT in Seelowitz in Mähren die Diffusion ein. Die Gewinnung des Saftes in den Rübenzuckerfabriken erfolgt jetzt allgemein nach dem Diffusionsverfahren und beruht auf der Eigenschaft tierischer und pflanzlicher Membranen, welche auf beiden Seiten von wässerigen Flüssigkeiten oder Lösungen umgeben sind, einen Austausch der Bestandteile zu veranlassen. Befindet sich auf der einen Seite einer solchen halbdurchlässigen Membran eine Zuckerlösung, auf der andern Wasser, so tritt der Zucker durch die Membran in das Wasser über, während gleichzeitig Wasser in die Zuckerlösung übertritt und diese verdünnt. Als Membran fungiert die Wandung der Rübenzelle. Man hat es also bei der Saftgewinnung nicht mit einer reinen Diffusion (s. Bd. III, 685), sondern mit einer Membrandiffusion oder Osmose (Bd. VIII, 216) zu tun. Die Diffusion erfolgt umso schneller, je zuckerreicher der Zellinhalt ist. Neben dem Zucker diffundieren aber auch die im Zellsaft gelösten Salze und andere organische Stoffe durch die Zellwand, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit; daher kommt es, daß der in das Wasser diffundierte Saft eine andere Zusammensetzung und Reinheit aufweist als der ursprüngliche Zellsaft (s. auch Extraktion, Bd. IV, 796).

Nach Untersuchungen ANDRLIKS zeigen die einzelnen Rübensaftbestandteile im Betriebe der Diffusion folgendes Verhalten:

Von 100 Tl. Zucker gelangen je nach der Arbeitsweise 96–98 Tl. in den Diffusionssaft, bei heißer Arbeit mehr als bei kalter. Temperaturerhöhung scheint die Auslaugung mehr zu begünstigen als Vergrößerung des Abzugs. Die Differenz zwischen dem Zuckergehalt der Rübe und dem des Rohsaftes schwankte in den Versuchen zwischen 1,7–2,7. Bei gleicher Auslaugung ist diejenige Arbeit ökonomischer, bei welcher diese Differenz die kleinere ist.

Von 100 Tl. Reinasche gehen in den Rohsaft 66–71 Tl. bei der gewöhnlichen Diffusionsarbeit; bei der heißen 62,9 gegen 58,7 der kalten Arbeit. Von der schädlichen Asche der Rübe (52,8–62,9% der Reinasche) gingen 70,9–80,3% über; bei heißer Arbeit 77,7, bei kalter Arbeit 70,7%.

Aschenbestandteile. An der Diffusion beteiligen sich folgende Bestandteile mit dem angegebenen Prozentsatz: Kalk 6—14%, Eisen- und Aluminiumoxyd (Tonerde) 12—39,2% — wieviel davon im Rohsaft suspendiert ist, wurde nicht sichergestellt —, Magnesia 60—68%, Kali 76—83%, Natron 78—81%, Phosphorsäure 73—86%, Schwefelsäure 66—77% und Chlor 84—93%.

Stickstoffsubstanzen. Eiweißkörper 15—23%, Nichteiweiß etwa 92,3%. Der schädliche Stickstoff bildete 25—46% des Gesamtstickstoffs der Rübe. In den Rohsaft gelangen 87,7—95% des in der Rübe enthaltenen schädlichen Stickstoffs.

Im Rohsaft sind auf 100 Tl. Zucker weniger schädliche Asche und Stickstoff vorhanden als in der Rübe; daraus folgt, daß die Diffusion gewissermaßen reinigend wirkt und daß osmotische Erscheinungen wenigstens teilweise im Spiele sind. Aber dennoch liefern die schlechteren Rüben den schlechteren Diffusionssaft.

Technik der Diffusion.

Die Diffusion der Rüben geschieht in den einzelnen Diffuseuren, die zu einer Diffusionsbatterie miteinander verbunden werden. Eine solche Aufstellung wird in Abb. 262 gezeigt; die Diffuseure können in einer oder zwei Reihen stehen, was von den Platzverhältnissen abhängt und auf den Betrieb keinen Einfluß hat. Gewöhnlich besteht eine Batterie aus 12—14—16 einzelnen Gefäßen, deren Form und Armatur die Abb. 266 zeigt.

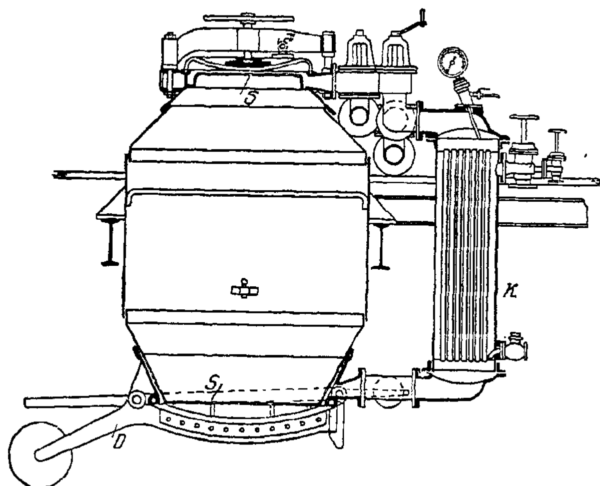


Abb. 266. Diffuseur mit unterer Entleerung und Vorwärmer. BRAUNSCHWEIGISCHE MASCHINENBAUANSTALT.

Der Diffuseur ist aus Eisenblech gefertigt; oben trägt er eine kreisförmige Öffnung zum Beschicken mit Rübenschnitzeln. Geschlossen wird sie mittels Deckels, Bügels und Schraube. Unten hat der Diffuseur die Entleerungsöffnung, die mit ausbalanciertem Klappdeckel *D* versehen ist. Es gibt aber auch Diffuseure mit seitlicher Entleerung für die ausgelaugten Schnitzel. Je nach dem Inhalt der Diffuseure, der heute von 50—100 *hl* und mehr schwankt, sind die konstruktiven Einzelheiten, wie Dichtungen, Verschlußmechanismus u. s. w., verschieden. Auch die Form (Querschnitt) eines Diffuseurs ist von seiner Größe abhängig. Über der Entleerung immer, unter der Einfüllöffnung fast immer findet sich ein Sieb *S*. Unter dem unteren Sieb mündet der Übersteiger, der durch ein Ventil die Verbindung zum nächsten Diffuseur herstellt. Oft trägt diese Leitung eine Erweiterung *K*, einen Kalorisator zur Erwärmung der Säfte, wenn der Dampf nicht direkt in den Diffuseur geleitet wird (Dampfschnatter). Außerdem braucht jeder Diffuseur ein Wasserventil, ein Saftventil (Treibventil) und andere kleine Ventile. Jeder Diffuseur trägt ein Thermometer.

Verbindet man die einzelnen Ventile mehrerer Diffuseure untereinander durch Leitungen, so erhält man eine geschlossene Kette, die Batterie. Während der Arbeit ist im allgemeinen ein Gefäß im Füllen, ein zweites im Entleeren begriffen. Die treibende Kraft, die den Saftstrom in Bewegung hält, wird durch den hydrostatischen Druck erzeugt, der auf dem ältesten Diffuseur steht und durch die Leitungen (Übersteiger) auf alle Gefäße der Kette übertragen wird. Werden am jüngsten, d. h. dem mit frischen Schnitten gefüllten Diffuseur *n hl* Saft abgezogen, so rücken gewissermaßen am ältesten Diffuseur *n hl* Wasser nach und damit auch durch die ganze Batterie.

Wie verschieden auch in den einzelnen Fabriken die Diffusion geführt wird, so gilt immer folgendes Prinzip: Die frischen Schnitzel, also die zuckerreichsten, kommen zuerst mit dem dichtesten Saft und dann mit immer dünneren Säften zum Austausch (Diffusion). Die ausgesüßten Schnitzel (ältester Diffuseur) sind mit dem frischen Wasser (Druckwasser) — wie oben erwähnt — in Berührung. Immer wird getrachtet, die Temperatur von etwa 75—80° möglichst schnell und konstant zu erhalten, um die Diffusion überhaupt zu ermöglichen; denn zunächst müssen die Zellwände abgetötet bzw. der Plasmaschlauch von der Zellwand abgelöst werden,

bevor die Diffusion des Zellinhalts (Saft) möglich ist. Tritt der heiße Saft in die mit frischen Schnitzeln beschickten letzten Diffuseure über, so wird der Saft abgekühlt, die Schnitzel werden vorgewärmt.

CLAASSEN gibt folgende typische Arbeitsweisen an:

1. Arbeit mit langer Batterie (12–14 kleine Gefäße). Von den Gefäßen stehen 10–12 unter Druck. Feine Schnitzel, hohe Temperatur in allen Gefäßen, Diffusionsdauer 1–1¼h; schneller Wechsel der Gefäße und schneller Saftstrom. Saftabzug übernormal.

2. Arbeit mit 10–12gliedriger Batterie (50–80 *hl* Diffuseurinhalt). Von den Gefäßen stehen 8–10 unter Druck. Schnitzel nicht zu fein, aber gleichmäßig: die Temperatur, vorn hoch, fällt nach hinten rascher ab als bei 1; Druckwasser kalt oder lau, Diffusionsdauer etwa 1½–1¾h. Wechsel der Gefäße und Saftstrom langsamer als bei 1. Abzug normal.

3. Arbeit mit kurzer Batterie (8 große Gefäße). Von den Gefäßen stehen 6–7 unter Druck, Schnitzel wie bei 2, die Temperatur in der ganzen Batterie möglichst hoch, Diffusionswasser warm, Diffusionsdauer 1¼–1½h, Saftabzug höher als normal.

Die Diffusion ist so zu leiten, daß man mit möglichst wenig Abzug, d. i. die Rohsaftmenge bzw. Wassermenge *n hl* pro Diffuseur, die bestmögliche Auslaugung erzielt. Gewöhnlich enthalten die ausgelaugten Schnitzel 0,2–0,4% Zucker; sie müssen ständig auf ihren Zuckergehalt geprüft und darnach die Temperaturen, die Schnitzelstärke, die Abzugmenge u. s. w. geregelt werden. Zu einer guten Auslaugung werden gewöhnlich 110–120% Abzug gebraucht, d. h. für 100 *kg* Rübenschnitzel resultieren 110–120 *kg* Rohsaft.

Ein geregelter Saftabzug ist eine der ersten Bedingungen für eine stete, gute Diffusionsarbeit. Der Rohsaft wird in ein Meßgefäß „abgezogen", eigentlich durch den Wasserdruck gedrückt und an einer Skala mittels Schwimmers gemessen. Braucht man z. B. einen Abzug von 56 *hl*, so wird das „Treibventil" der Diffusion geschlossen, wenn der Schwimmer auf 56 zu stehen kommt. Dieser Abzug muß unter Umständen vergrößert, kann unter anderen Umständen verkleinert werden, d. h. man muß mehr als 56 *hl* oder kann weniger als 56 *hl* abziehen.

Die Meßgefäße sind zylinder- oder kastenförmige offene Gefäße aus Eisenblech. Sie haben ein Einlaß- und ein Ablaßventil für den Rohsaft und tragen die oben besprochene Skala mit Schwimmer. Da aber der Rohsaft meist mehr oder weniger schäumt, die Bindfäden des Schwimmers im Laufe einer Kampagne sich ausdehnen und man vom bedienenden Jungen abhängig ist, so ist man nie sicher, ob man wirklich die vorgeschriebene Saftmenge abgezogen hat. Und wäre auch das Volumen immer genau bekannt, so kennt man infolge der wechselnden Dichte noch nicht das Saftgewicht, und darauf kommt es an. Es wurden daher automatisch wirkende Rohsaftwaagen konstruiert, die stets das vorgeschriebene Abzugsprozent mit Rücksicht auf das jeweilige *spez. Gew.* des Saftes abziehen.

Meist wird zum Rohsaft im Meßgefäß eine bestimmte kleine Menge Kalkmilch zugesetzt, so daß der saure Rohsaft dadurch alkalisch wird; dies soll unter anderm bei seiner folgenden Aufwärmung Zuckerzerstörung vermeiden (Vorscheidung).

Nicht immer verläuft die Auslaugung der Schnitzel in der Diffusionsbatterie so glatt und einfach, wie oben geschildert; es gibt verschiedene Ursachen und Umstände, die die Diffusionsarbeit erschweren, oft fast unmöglich machen. Bei Verarbeitung verdorbener oder gefrorener oder bei Verarbeitung von gefrorenen und wieder aufgetauten Rüben tritt oft ein schlechtes oder langsames Fließen der Säfte auf; es „treibt nicht", oder es „drückt schlecht". Manchmal treten Gase in der Batterie auf infolge von Gärungserscheinungen und verursachen auch ein schlechtes Treiben (s. Bd. **VII**, 763). Je nach den Ursachen dieser Erscheinung ist auch die Bekämpfung: Temperaturerhöhung oder -erniedrigung, gröbere Schnitzel, gründliche Reinigung der Rüben, Kalkzusatz u. s. w. helfen meist.

Die ausgelaugten Schnitzel gelangen aus dem Diffuseur samt dem Wasser in die Schnitzelgosse (Abb. 262) und schwimmen infolge des Gefälles der Gosse einem Aufzug zu, der sie in die Höhe zu den Schnitzelpressen befördert. In der Grube sondert sich das Wasser ab und tropft auch aus den Taschen des Schnitzelaufzugs heraus. Die Schnitzel wären für jeden Zweck in diesem Zustande zu naß. Als Futter führten sie dem Vieh zu viel Wasser zu, für Transporte wäre der große Wassergehalt eine tote Last. Sie werden deshalb gepreßt und zu diesem

Zweck mittels Aufzuges zu einer Verteilungsrinne und von da in die Schnitzelpressen übergeführt, aus denen sie meist in Transportschnecken zur bequemen Verladung in Fuhrwerke oder Waggons gelangen. Abb. 267 zeigt eine Schnitzelpresse im Durchschnitt. Die nassen Schnitzel fallen oben hinein und werden von den Armen des hohlen, mit Siebwänden versehenen Preßkonus erfaßt und allmählich heruntergeschoben. Hier gelangen sie in einen immer enger werdenden Raum und werden zwischen dem Mantel der Preßspindel und dem Siebzylinder ausgepreßt. Das Preßwasser fließt teils durch den hohlen Konus, teils durch die Siebwand ab und vereinigt sich in einer gemeinsamen Leitung. Mitlaufende Schnitzel, Schnitzelfragmente u. dgl. werden durch Pülpefänger (Schnitzelfänger) zurückgehalten und gewonnen. Die gepreßten Schnitzel werden entweder direkt verfüttert oder müssen — behufs Aufbewahrung — eingemietet werden. Dies geschieht meist in Erdgruben oder gemauerten Gruben. Immer machen die Schnitzel eine (Milchsäure-) Gärung durch, die mit Substanzverlusten verbunden ist (saure Schnitzel).

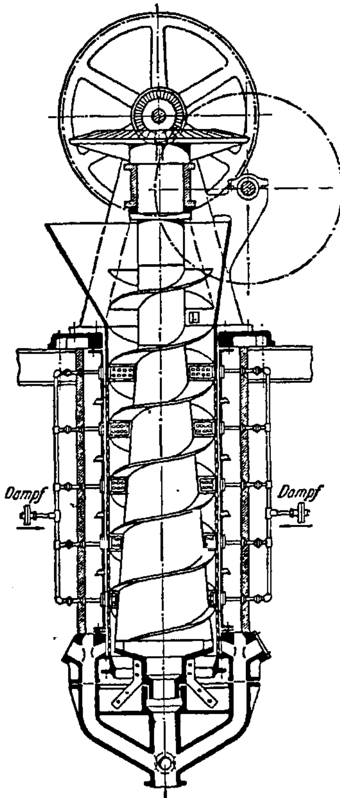


Abb. 267. Schnitzelpresse der MASCHINEN- UND WERKZEUGFABRIK PASCHEN, Köthen-Anhalt.

Vor diesen Verlusten kann man sich durch Trocknung der ausgepreßten Schnitzel schützen. In Gebrauch sind verschiedene Systeme (vgl. Trockenapparate (Bd. **X**, 188); mit Feuergasen arbeiten BÜTTNER-MEYER und PETRY-HECKING, mit Dampf SPERBER. Auch die Kesselabgase werden hierzu benutzt (HUILLARD). Die Schnitzeltrocknung machte rasch große Fortschritte; heute haben in Deutschland mehr als $^2/_3$ aller arbeitenden Fabriken Trocknungsanlagen. Die Trockenschnitzel sind ein gutes Futtermittel. Mit Melasse gemischt, ergeben sie die bekannten Melasseschnitzel.

In den letzten Jahren fand auch die Trocknung von Rübenblättern und Rübenköpfen eine gewisse Bedeutung. Zu diesem Zwecke gibt es fahrbare und ortsfeste Trocknungsanlagen, spezielle Konstruktionen und die schon in der Zuckerindustrie gebrauchten Apparate. Auch die Trocknung der Zuckerrüben fand — durch den Krieg begünstigt — gewisse Verbreitung, hängt jedoch von der Lage des Zuckermarktes ab. Hier kann auch die Trocknung der zuckerreichen Schnitzel vom Brühverfahren angeführt werden, welche als STEFFENS Original-Zuckerschnitzel in den Handel kommen. Durch die Trocknung all dieser Produkte gewinnt man gute Futtermittel, deren Erzeugung nicht mit so viel Verlusten an Nährstoffen verbunden ist, wie ihre sonst notwendige Konservierung.

Abänderungen des Diffusionsverfahrens.

Obwohl die oben beschriebene, von ROBERT erfundene Diffusion die Rübenzuckerindustrie der Welt fast monopolartig beherrscht, hat sie doch manche Mängel: die Arbeit ist nicht kontinuierlich, da die einzelnen Diffuseure fortlaufend geöffnet, gefüllt, entzuckert und entleert werden müssen; sie gibt viel Abwasser, das infolge seines Gehaltes an Zucker und anderen organischen Substanzen sehr unangenehm ist (Bd. **I**, 45); die ausgelaugten Schnitzel sind sehr wasserreich, die Zuckerverluste nicht gering, der Bedarf an Bedienungsmannschaft recht groß u. a.

So entstanden verschiedene Abarten der Diffusion. Jede dieser will einen anderen Mangel oder mehrere auf einmal beheben. So gibt es unter anderen 2 Verfahren, die das Abwasser zurückführen, das (Abb. 268) nach CLAASSEN und das nach PFEIFFER-BERGREEN. Dadurch soll der in den Abwässern sonst verlorengehende Zucker und die Pülpe gewonnen werden. Ihre Einführung vermindert für die betreffende Fabrik die Unannehmlichkeiten mit ihren Abwässern (Bd. **I**, 45), da solche gar nicht oder doch nur in geringen Mengen anfallen.

Die Rückführung der Abwässer in die Diffusion, u. zw. des Ablaufwassers und des Preßwassers ohne weiteres, ist nicht angängig, da diese Wässer Schnitzelteilchen, Fasern, Pülpe enthalten, die auf der Diffusion schlechtes Drücken, Schäumen der Abwässer und Gärungserscheinungen hervorrufen. Durch Pülpefänger und verschiedene Siebkonstruktionen werden diese Wässer von Pülpe freigemacht und zur Diffusion geführt, die gewonnene Pülpe zu den Preßlingen gegeben. Nur von Zeit zu Zeit wird das Wasser weggelassen, nämlich dann, wenn die ganz feinen Pülpeteilchen durch ihre Ansammlung bereits den Saftstrom (Drücken) hindern. Nach einem Verfahren werden Abfallwasser und Preßwasser (weil von verschiedenem Zuckergehalt) getrennt behandelt, nach CLAASSEN wird zwischen diesen Wässern kein Unterschied gemacht. Jedenfalls ist die letztere Arbeit einfacher und auch die Anlage billiger.

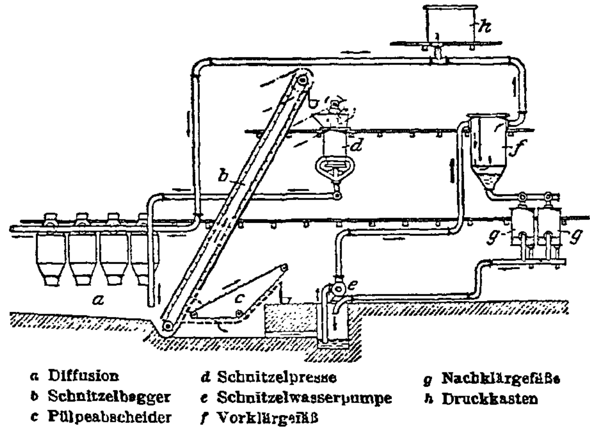


Abb. 268. Anlage zur Rückführung der geklärten Diffusionswasser in die Diffusionsgefäße nach CLAASSEN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1921**, 547.

B r ü h v e r f a h r e n. Ein anderes Saftgewinnungsverfahren ist das P r e ß- o d e r B r ü h v e r f a h r e n von STEFFEN (Abb. 269). Das Leitmotiv dieses Verfahrens besteht darin, einerseits durch Herstellung eines zuckerreichen Futters den Markt zu entlasten (ohne Einschränkung der Rübenverarbeitung), die Rübe viel besser zu verwerten und andererseits die schon besprochenen Abfallwasser der Diffusion zu vermeiden. Die Rüben werden grob geschnitzelt, mit 80—90° heißem Rübensaft vermischt (im Brühtrog) und hiernach abgepreßt. Der Saft geht zur weiteren Verarbeitung auf Zucker, die Brüh-Preßrückstände werden getrocknet und getrocknete Z u c k e r s c h n i t z e l mit 30—38% Zucker erzeugt. Dieses Verfahren wurde bald dahin abgeändert, daß die Möglichkeit bestand, die nur schwach abgepreßten gebrühten Schnitzel in der Diffusion weiter zu entzuckern (Brühdiffusion), also nach der Lage des Zucker- und Futtermittelmarktes zu arbeiten.

Das Brühen der Schnitzel bei 90° bringt diese schnell in jenen physiologischen Zustand, in dem die Diffusion des Zuckers erst möglich ist (P l a s m o l y s e). Bei der gewöhnlichen Diffusion tritt dieser Zustand erst später auf, der Zucker also

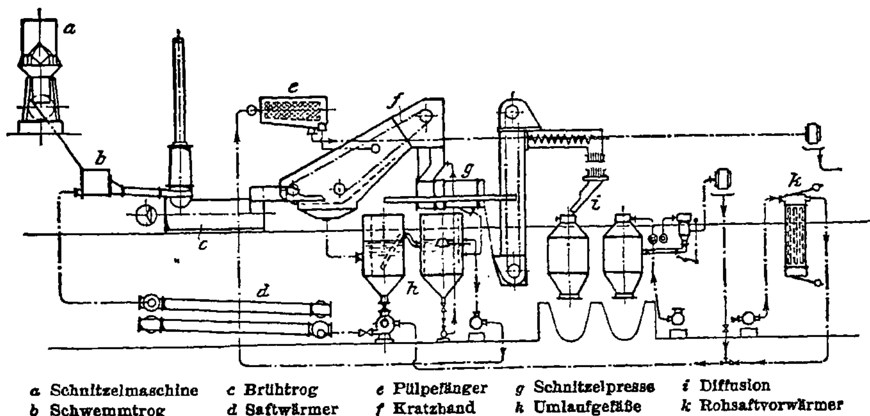


Abb. 269. Saftgewinnungsanlage und Brühanlage mit Diffusion (Brühverfahren nach STEFFEN) der MASCHINENFABRIK GREVENBROICH nach CLAASSEN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1921**, 547.

auch entsprechend später aus. Außerdem lehrte die Erfahrung, daß gebrühte Schnitzel schneller durch Auspressen oder Auslaugen den Zucker gewinnen lassen. Daher wurde das Brühen auch von anderen Technikern zur Grundlage neuerer Verfahren gemacht. STEFFEN brühte mit Saft, BOSSE brühte die frischen Rübenschnitzel (schon im unteren Teile der Rübenschnitzelmaschine) mit Dampf, das Brühverfahren System BEDBURG brüht nach beiden Verfahren, um beider Vorteile zu nutzen. Bei letzterem werden die Rüben zu schwachen Scheiben zerschnitten, im Unterteile der Schneidemaschine mit Brüdendampf der Fabrik gebrüht und durch das Kondensat sogleich unvollkommen ausgelaugt. Diese einleitende Auslaugung wird durch Zufluß von Preßsaft aus der späteren Pressung unterstützt. Ein Elevator nimmt die ganze fest-flüssige Masse von Schnitzeln und Saft über einen Siebboden zu Pressen. Am Siebboden fließt der Saft ab, die Rübenscheiben werden gepreßt und geben einen Preßsaft. Auf den 2. Pressen wiederholt sich die Pressung unter Zusatz von Wasser. Das Gemisch von Brüh- und Preßsaft geht zur Fabrikation. Bei diesem Verfahren gehen etwa 20% des Zuckers der Rüben in die Preßlinge; so wird

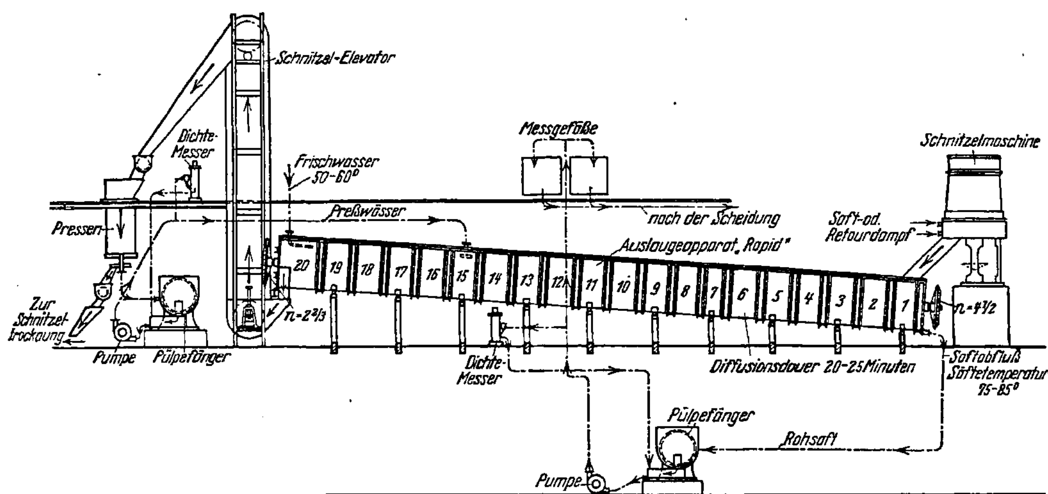


Abb. 270. Schema des Rapid-Verfahrens nach W. RAABE der MASCHINEN- U. WERKZEUGFABRIK A. G. VORM. A. PASCHEN, Köthen.

der Zuckermarkt entlastet, ohne daß man den Rübenbau einschränken müßte, wie die Wirtschaftsnot der Zuckerindustrie heute gebietet (*Ztrlbl. Zuckerind.* **1931**, 331). Auch andere Verfahren arbeiten mit Vorbrühung und mehrfacher Zwischenpressung (FOGELBERG, die WEIGELWERKE). Die vielen Pressungen haben den Nachteil, daß die Schnitzel zertrümmert und die Säfte verschlechtert werden.

Stetige Arbeitsweisen. Ein reines Preßverfahren stellt die nicht mehr neue Preßdiffusion von HYROŠ und RAK dar. Sie arbeitet stetig, d. h. die Rübenschnitzel gelangen in den ersten Körper der Reihe und verlassen, ausgelaugt und abgepreßt, den letzten. Man findet hier eine Reihe von 6 bis 8 Gefäßen, untereinander zwar verbunden, aber doch voneinander getrennt durch je einen Preßkonus, der nicht nur die Schnitzel zu entsaften, sondern auch den Trennungspfropfen zwischen 2 Saftstufen zu bilden hat. Die HYROŠ-RAK-Batterie erfüllt eigentlich alle Anforderungen, die den früheren Erfindern einer stetigen Diffusion als Ziel vorgeschwebt haben und an eine solche Anlage gestellt werden müssen: die Geschlossenheit der Auslaugeräume, der Wegfall der Preß- und Ablaufwässer und damit die Gewinnung des in den Rübenschnitzeln eingeführten Zuckers im Rohsaft und in den Preßlingen, letztere mit so geringem Zuckergehalt, daß man im Gegensatz zu dem STEFFENschen Brühverfahren die Rohsaftgewinnung als den Hauptzweck des

Verfahrens ansehen muß. Die HYROŠ-RAK-Batterie hat trotzdem nur in 2 deutschen Fabriken Eingang gefunden, wahrscheinlich wohl, weil der hohe Kraftverbrauch abschreckte (SCHANDER).

In kleineren Abmessungen findet sie häufiger Verwendung für Verarbeitung kleinerer Rübenmengen in Spiritusfabriken.

Die Diffusionsarbeit zu einer stetigen zu gestalten, bemühten sich schon ihr Erfinder ROBERT („Einspänner") u.a. Erst im letzten Dezennium wurde aber diese Aufgabe gelöst von 2 kontinuierlichen Auslaugeverfahren, dem von PHILIPP-FORSTREUTER und dem erfolgreicheren Rapid-Verfahren von W. RAABE. Als Vertreter einer aussichtsreichen Methodik sei es etwas eingehender betrachtet (Abb. 270). Eigentlich wurde es von der Zuckerindustrie aus der Spiritusfabrikation übernommen, wo es sich schon früher bewährte. Aus der Zeichnung geht hervor, daß der Apparat in seiner Hauptsache ein langer Auslaugetrog ist, der aus einer Reihe von Auslaugekammern besteht, in denen die anfangs mit Dampf gebrühten Schnitzel stufenweise und im Gegenstrom ausgelaugt werden. Die Schnitzel fallen in Kammer *1*, das

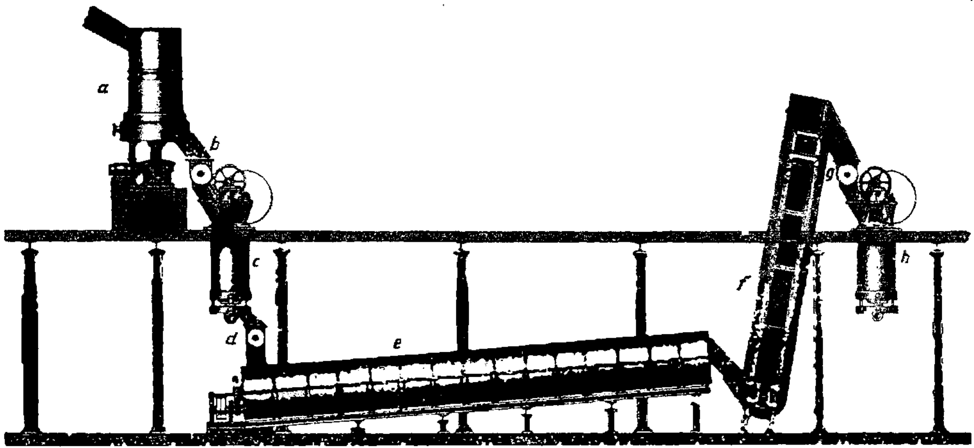


Abb. 271. Schema zur Herstellung von Zuckerschnitzeln nach dem Rapid-Verfahren der MASCHINEN- UND WERKZEUGFABRIK A.-G. VORM AUG. PASCHEN, Köthen.

Frischwasser kommt aus der letzten Kammer *20*. Sinnreich ist der Mechanismus, der die Schnitzelmasse von einer Kammer in die andere überwirft (vgl. auch *Ztrlbl. Zuckerind.* **1931**, 22ff.).

Die MASCHINEN- UND WERKZEUGFABRIK A.-G. VORM. AUG. PASCHEN, Köthen, baut 2 Ausführungsarten dieses Verfahrens, eine Ausführung zur Herstellung von ausschließlich Zuckerschnitzeln (Abb. 271) (A) oder eine gleiche mit der Möglichkeit, wahlweise Diffusionsschnitzel zu erzeugen.

Der Arbeitsgang der Anlage A zur Herstellung von Zuckerschnitzeln (Abb. 271) ist folgender: In der Schnitzelmaschine *a* werden Scheiben- oder Rillenschnitzel mit Brüden oder Retourdampf von 105° gebrüht und entfallen ihr mit einer Temperatur von etwa 85–90°. Die Maischschnecke *b* bringt diese den ersten Pressen *c* zu, nachdem vorher mit abfließendem Saft der zweiten Pressen *h* gemaischt worden ist. In den Pressen *c* werden die Schnitzel auf eine Trockensubstanz von etwa 28–30% bei etwa 12–13% Zucker abgepreßt. Der Preßsaft der Presse *c* fließt der Scheidung zu. Die abgepreßten Schnitte werden durch die Schnecke *d* dem Brüh- oder Maischtroge *e* zugeführt. Hier wird teils Frischwasser von etwa 65–70°, teils der den zweiten Pressen *h* entfließende Saft zugesetzt. Der Brüh- oder Maischtrog ist eine Transportschnecke mit Rührflügeln und eingebauten Zwischenwänden. Schnitzel und Wasser bzw. Saft bewegen sich im Gegenstrom. Der abfließende Saft vermischt sich mit dem der Scheidung zugehenden Saft der Pressen *c*. Aus dem Brüh- oder Maischtrog gelangen die Schnitzel mittels Elevators *f* in die zweiten Pressen *h*, in welchen sie auf eine Trockensubstanz von ungefähr 23–25% bei ungefähr 8% Zucker abgepreßt werden. Diese Schnitzel können der Trocknung zugeführt werden. Als Trockenschnitzel haben sie einen Zuckergehalt von 30–35%.

Bei der Ausführungsform B ist der Arbeitsgang fast der gleiche, nur tritt an Stelle des Maischtroges *e* der schon in Abb. 270 beschriebene Rapid-Auslaugeapparat. Dessen Welle ist nicht durchgehend, sondern in der 9. Kammer geteilt, so daß mit den getrennten Antrieben für jede Welle eine andere Umdrehungszahl gewählt werden kann, z. B., wie in der Zeichnung ersichtlich, für den unteren Trog ungefähr $4^1/_2$ je Minute. Der obere Teil macht $2^2/_3$ bis 3 Umdrehungen in der Minute, dreht sich also langsamer, weil die zu bewegenden Schnitzel meist zusammengeschrumpft sind und ihr Volumen sich verringert hat. Hier werden dann die Schnitzel beliebig entzuckert.

Das Rapidverfahren hat sich besonders in der englischen Zuckerindustrie eingebürgert, weil Neugründungen leichter Neuerungen einführen können als Fabriken, die schon für eine bestimmte Arbeitsweise eingerichtet sind. Dieses Verfahren braucht eine viel geringere Bedienungsmannschaft als die gewöhnliche Diffusion, kennt keine Abwässer, die Arbeit ist kontinuierlich und hat geringen Wasserverbrauch. Die erzielten Rohsäfte sollen auch reiner und jetzt, infolge verschiedener Verbesserungen der Apparatur, von gleicher Konzentration sein wie die Säfte der Gefäßdiffusion. Behufs Verbesserung der Wirkung des Rapid-Apparates wurde ihm die oben besprochene Vorpressung vorgeschaltet.

Zu nennen wären noch die stetige Diffusion von BERGÉ, die Auslaugetrommel von PILLHARDT, der stetige Auslauger von OLIER u. a. Der Zwang, möglichst billig Zucker zu erzeugen, brachte die stetige Arbeitsweise in den Vordergrund des Interesses. Nach CLAASSEN hätte die ideale stetige Diffusion folgende 4 Bedingungen zu erfüllen: 1. starke Füllung je *hl* Auslaugeraum; 2. mäßigen Saftstrom durch die Schnitzel; 3. starkes Ansteigen der Saftdichte und 4. genügend lange Diffusionsdauer (*Ztrlbl. Zuckerind.* **1931**, 827; *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **1931**, 605). Allen diesen Voraussetzungen entspricht keines der bisherigen Verfahren völlig.

Oxfordverfahren. In jüngster Zeit wurden 2 neue Verfahren der Rübenverarbeitung, ein italienisches (DE VECCHI) und ein englisches (OWEN), erprobt und auch örtlich ausgeführt. Beide hatten das gleiche Ziel, und so war es nur selbstverständlich, daß sie sich aus technischen und wohl auch aus kaufmännischen Gründen miteinander vereinigten. Das neue vereinigte Verfahren wird in der Zuckerfabrik EYNSHAM, Oxfordshire, ausgeübt. Es versucht, die frischen Rüben bzw. Schnitzel zu trocknen und daraus erst den Zucker zu gewinnen. Wie alle „neuen Verfahren" hat es aber seine Vorgänger. Schon vor 1850 wollte SCHÜZENBACH durch „Maceration", die Vorgängerin der Diffusion, von trockenen Rübenschnitzeln die in den Rübenmieten vor sich gehenden Zuckerverluste verhindern. Da aber das Oxfordverfahren nicht so viele und so große Trockenanlagen aufstellen kann — dazu gehörten ungeheure Mittel, deren Verzinsung und Amortisation die Betriebskosten sehr belasten würden —, um alle geernteten Rüben raschest zum Trocknen zu bringen, so verliert die in der Trocknungskampagne auf das Trocknen wartende Rübe ebenso an ihrem Zuckergehalte, wie die Rübe, die bei uns normal verarbeitet wird. Damit verliert diese Methode schon einen großen Teil ihrer Existenzberechtigung. Hierzu kommt, daß nach den Prüfungsergebnissen einer deutschen Fachkommission (SPENGLER) das Trocknen der Rübenschnitzel ebensoviel Kohle braucht wie die Erzeugung von Weißzucker in einer normal arbeitenden Zuckerfabrik (etwa 8,5% Kohle von 7000 *W. E.* auf 100 *kg* frischer Rüben). Es sind demnach Zweifel an der Lebensfähigkeit dieses Verfahrens berechtigt, selbst wenn manche technischen Mängel der Zuckergewinnung und Saftreinigung behoben sein werden.

Die Trocknung selbst ist nach dem Kommissionsbericht technisch gelöst. Die groben Schnitzel werden auf Bandtrocknern in 3 Trockenkammern getrocknet. In diesen herrschen der Reihe nach 118, 111 und 95°; darin werden verdampft 60, 35 und 5% des gesamten Wassers der Rüben. Die Schnitzel verhornen beim Trocknen; es verbleibt in ihnen mehr Eiweiß und geht beim nachfolgenden Diffusionsprozeß weniger leicht heraus als bei der normalen Diffusionsarbeit. Die Schnitzel sind tatsächlich wertvoller — aber dieser Vorteil steht in keinem Verhältnis zu den Schwierigkeiten der Saftreinigung. Diese ist heute noch nicht abgeschlossen, ist

nicht nur verbesserungsfähig, sondern auch verbesserungsbedürftig (*Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **1930**, 362).

KOMERS-CUKR-Verfahren. Zu einer Zeit, da die Knochenkohle in der Rohzuckerfabrikation noch ihre beherrschende Rolle spielte, wollten manche Zuckertechniker die Filterabsüße in die Diffusionsbatterie zurückführen und hier den Zucker neuerlich gewinnen. Daß dann die Bestrebung folgte, Melasse auf gleiche Art los zu werden, liegt auf der Hand. In neuester Zeit fand diese längst in Vergessenheit geratene Bestrebung ihre Wiederauferstehung in neu gegründeten kleinen landwirtschaftlichen Zuckerfabriken, die mit einer Preßdiffusion unter Rückführung der Melasse Zucker „ohne Melasse" erzeugen wollen. Das merkwürdigste an diesen Unternehmungen ist, daß sie in einer Zeit, die nach Rationalisierung und Vereinigung kleiner Gebilde zu größeren schreit, die Errichtung von Zwergbetrieben als volkswirtschaftlich richtigst darzustellen versuchen. Indessen haben solche Kleinfabriken nur lokalen Erfolg erzielt; ihre vorurteilslose Prüfung in Dänemark oder Rumänien hat ihre Existenzberechtigung verneint.

Es ist daher, abgesehen von manchen örtlichen Abweichungen, die Diffusion der Rübenschnitzel das einzig maßgebende, verbreitetste Verfahren. Im Deutschen Reiche, in dem die Brühverfahren einige Verbreitung gefunden haben, arbeiteten in der Kampagne 1930/31 von 238 gezählten Betrieben 217 mit reiner Diffusion, 7 mit einer kombinierten Brühdiffusion, 8 mit dem Brühverfahren nach STEFFEN und der Rest der Betriebe mit einem Preß- oder mit einem Auslaugeverfahren.

Beschaffenheit und Reinigung des Rohsaftes. Der Rohsaft ist eine dunkelgefärbte, schmutzige, trübe Flüssigkeit von ziemlich viscoser Beschaffenheit. Durch ein Papierfilter läuft er, wenn überhaupt, nur sehr träge. An der Luft färbt er sich immer dunkler und kann durch längeres Stehen gelatinöse Beschaffenheit annehmen. Er ist ein kompliziertes Gemisch, in welchem sich die meisten der bisher besprochenen Nichtzuckerstoffe vorfinden. Die Rübe wurde ja zum größten Teil ihres Saftes beraubt und gab noch mehr oder weniger Stoffe ab, die aus dem Rübenzellgewebe in Lösung gingen. Der abgezogene Rohsaft hat gewöhnlich eine Temperatur von 35–40°.

Der Rohsaft hat rund 15° BRIX (scheinbare Trockensubstanz) und je nach der Rübenbeschaffenheit 88–92% Reinheit. In ihm findet sich der aus den Rüben gewonnene Zucker. Der Saft geht nun zur weiteren Verarbeitung. Diese wird durch seine chemische Beschaffenheit bedingt. Einige möglichst vollständige Analysen sollen darüber orientieren:

Zusammensetzung von Diffusionssäften nach Umrechnung auf 100 Polarisationszucker (VL. STANEK und J. VONDRÁK).

Reinheitsquot.	Nichtzucker	Invertzucker	Carbonatasche	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Gesamt-Stickstoff	Einzelne Stickstofformen			
								Eiweiß-N	Ammoniak- + Amid-N	Betain-N	Schädlicher N
87,2	14,8	–	3,79	1,65	0,16	0,50	0,954	0,307	–	–	–
87,2	14,8	0,79	3,52	1,59	0,22	0,48	0,726	0,237	0,110	–	0,379
–	–	–	–	1,04	0,17	0,78	0,942	0,183	0,173	0,228	0,581
92,1	8,6	1,08	2,16	0,77	0,08	0,36	0,411	0,094	0,045	0,112	0,272

Saftreinigung. Aus dem Meßgefäß (meist aber schon vorher) wird der Rohsaft über siebartig konstruierte Apparate zur Rohsaftpumpe laufen gelassen. Die Apparate (Pülpefänger) haben den Zweck, im Saft befindliche Schnitzel, Schnitzelreste, Zellfragmente u. dgl. abzusondern. Dieser mechanisch filtrierte Saft wird mittels Pumpen durch Vorwärmer gedrückt, in denen er auf 80 bis 85° vorgewärmt wird.

Vorwärmer. Die hier und noch später zu nennenden Vorwärmer sind Röhrenvorwärmer, die im Prinzip dem in Abb. 266 gezeigten Kalorisator ähneln. In einem zylindrischen Gehäuse sind zwischen ebenen Böden Messing- oder Stahlrohre eingewalzt. Ober- und Unterdeckel sind ausbalanciert und aufklappbar; durch Zwischenwände sind mehrere Kammern gebildet. Der durch die Rohsaftpumpe hindurchgedrückte Diffusionssaft geht hintereinander durch die einzelnen Kammern bzw. durch die Rohre und wird auf diesem Wege durch den um die Rohre zirkulierenden Dampf erwärmt. Die Abbildung zeigt das Ventil für den Dampf, unten den Ablaß für das Kondenswasser und ein Thermometer. Die Vorwärmer sind von Zeit zu Zeit von den Sedimenten an dem Rohrinnern zu reinigen.

Vorscheidung. In neuerer Zeit macht sich das Bestreben bemerkbar, den Rohsaft noch vor seiner eigentlichen Reinigung einer *Vorreinigung* zu unterziehen. Zunächst will man ihn von vielen suspendierten Bestandteilen befreien (Eiweißkörper, Pektinstoffe, Sand- und Tonteilchen u. a.). Zu diesem Zwecke wurden schon verschiedene chemische und mechanische Mittel, wie Kolloidfilter, SEITZsche Asbestfilter, aktive Kohlen, Kalk, schweflige Säure u. a. versucht. Diese Methoden sind aber zurzeit noch im (aussichtsreichen) Versuchsstadium. Verfahren von TEATINI s. S. 798.

Scheidung. Der heiße Saft wird nun in Gefäße geleitet, in denen er mit Kalkmilch (*Naßscheidung*) oder mit Ätzkalk (*Trockenscheidung*) geschieden (vermischt) wird. Die *Scheidung* ist der erste Teil der Saftreinigung. Beide Scheidungsarten sind einander gleichwertig[1].

Der Kalk löst sich nach den bestehenden Verhältnissen im Saft auf, der Überschuß (d. i. der größere Teil) bleibt in Suspension. Der vorher saure Rohsaft wird nun alkalisch. Manche Säuren fallen als Calciumsalze aus, Zucker gibt Saccharate (s. d.), Invertzucker wird zersetzt. Die verschiedenen Eiweißkörper und Amide werden nach dem auf S. 780 und 807 angeführten Mechanismus durch die energische Kalkeinwirkung abgebaut und gehen in Aminosäuren über.

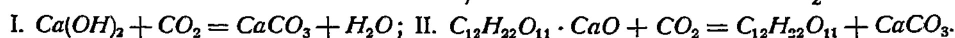
Sind in der Rübe die freien Säuren bzw. Alkalisalze vorhanden, so bleiben sie als Calciumsalze in Lösung. Die Amide der Rübe oder jene aus den Eiweißkörpern bleiben sonach als Calciumsalze ihrer Aminosäure in den Säften. Das ist für die Saftreinigung und Krystallisation keineswegs von Vorteil, immerhin aber besser, als wenn die Peptone und die ihnen verwandten Körper im Saft bleiben würden, weil diese größere Melassebildner sind als die leicht krystallisierbaren Aminosäuren.

Die eben besprochenen Zersetzungen beginnen aber nur in der Scheidung; in der Saturation, Verdampfung u. s. w. werden sie fortgesetzt. Bis zu welchem Grade der Abbau schon in der Scheidung und Saturation vor sich geht, hängt von Kalkmenge, Einwirkungsdauer und Temperatur ab.

Zur Praxis der Scheidung. Die *Naßscheidung* wird in Gefäßen mit Rührwerken (Malaxeure) vorgenommen; immer sind deren mehrere vorhanden, damit die Einwirkungsdauer des Kalkes auf den Saft verlängert werden kann. Die Kalkmilch muß dem notwendigen Kalkzusatz (auf Rüben berechnet) entsprechen. Ihre Bemessung wird meist durch automatisch wirkende *Kalkmilchwaagen* reguliert. Kalkmilchmeßgefäße nur mit Schwimmern zu versehen oder immer nur bestimmte Volumina der Kalkmilch zuzusetzen, ist nicht betriebssicher genug, da die Kalkmilch nicht immer die gleiche Dichte besitzt, der Saft also nicht immer seine bestimmte Menge Kalk erhält.

Bei der *Trockenscheidung* wird der gebrannte Kalk in Form von faustgroßen Stücken mit dem heißen Saft (80—85°) in Berührung gebracht. Dafür gibt es verschiedene Vorrichtungen. Hauptsache ist eine langsame und vorsichtige Durchmischung ohne allzugroße und plötzliche Wärmeentwicklung, die zu Überhitzung führt. Der Kalk soll möglichst rein und gut gebrannt sein. Ungelöschte Stücke, Steine, Sand werden durch die Siebe zurückgehalten und müssen bei Berechnung des Kalkzusatzes (CaO) berücksichtigt werden.

Saturation. Sie bildet den zweiten Teil der Saftreinigung. Der eigentliche Zweck der Saturation ist erstens, den überschüssigen Kalk auszufällen, und zweitens, die vorhandenen Saccharate zu zersetzen, beides mit Hilfe von CO_2:



$$\text{I. } Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O; \quad \text{II. } C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + CO_2 = C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3.$$

---

[1] Im Deutschen Reiche arbeiteten in der Kampagne 1930/31 von 241 gezählten Betrieben 132 mit Trockenscheidung, 105 mit Naßscheidung (Kalkmilch) und 3 mit Saccharat. In der Zuckerindustrie der österreichisch-ungarischen Nachfolgestaaten ist die Trockenscheidung viel seltener zu finden.

Nach der 1863 von Frey-Jelinek angegebenen Methode gibt man zu den auf 75—85° erwärmten Diffusionssäften Kalk; wie groß die Kalkzugabe auch sein mag, so löst sich, auf Zucker des Rohsaftes gerechnet, nicht mehr als 0,5% von dem zugegebenen Calciumoxyd als Saccharat auf. Was bei der gewöhnlichen Jelinekschen Saturation darüber ist, hat nur eine mechanische Reinigungswirkung; trotzdem ist die größere Kalkzugabe sehr wichtig, und Kalkzugaben von 2—3% sind gerade durch ihre mechanische Wirkung begründet und für den größeren Reinigungseffekt unentbehrlich. Der Überschuß des bei der Saturation bis auf 95° erwärmten Calciumcarbonats wirkt durch seine körnige Beschaffenheit als mechanisches Reinigungsmittel; er umhüllt und reißt verschiedene unlösliche, schwerlösliche organische Kalkverbindungen und andere den Saft verunreinigende Stoffe mit. Dieser mechanische Effekt des durch die Saturation entstandenen kohlensauren Calciums ist für das Resultat der Saturation entscheidend; er ist die Ursache, daß die mit mehr Kalk behandelten Säfte nicht nur eine bessere Qualität aufweisen, sondern auch heller und feuriger sind als Säfte mit kleinerer Kalkzugabe (Adsorptionswirkung, Bd. I, 179, sowie S. 798).

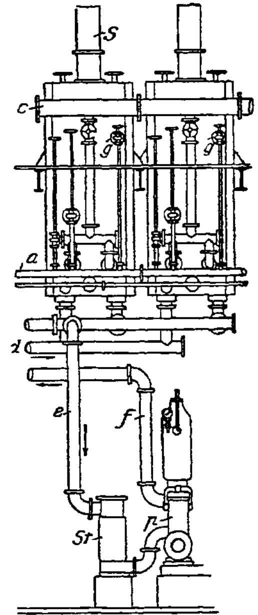


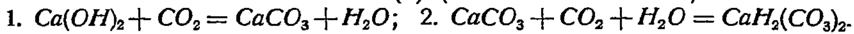
Abb. 272. Saturationspfannen und Schlammpumpe der Braunschweiger Maschinenbauanstalt.
a Dampfzuleitung; *c* Leitung für das Saturationsgas; *d* Safteinlaßleitung; *e* Saftablaß; *f* Druckleitung der Schlammpumpe; *g* Dampfdusche; *p* Schlammpumpe; *S* Dunstschlot; *St* Steinfänger.

Die Saturation geschieht in den sog. Saturateuren. Das sind meist zylindrische (Abb. 272), 5—7 *m* hohe runde, geschlossene Gefäße aus Eisenblech mit folgender Ausrüstung: Eine Zuleitung *d* für den gekalkten (geschiedenen) Rohsaft und eine Ableitung *e* für den saturierten Schlammsaft (Ablaßleitung), die über den Steinfänger *St* zur Schlammpumpe *p* führt; eine Rohrleitung *c* für das Saturationsgas (Kohlendioxyd); meist sind im Inneren des Saturateurs Vorrichtungen (gelochte Rohre oder Schlangen) angebracht, damit das Gas eine richtige Verteilung findet. Eine Dampfleitung *a*, die in eine Schlange mündet, dient zum Aufwärmen. Ein Schauglas zeigt den richtigen Saftstand, ein Thermometer die Safttemperatur; die Dampfdusche *g* dient zum Niederschlagen des Schaumes. Oben tragen die Saturateure sog. Dunstschläuche *S* für die abziehenden Gase und überschäumenden Säfte.

Zur Praxis der Scheidesaturation. Die Scheidesaturation (Schlammsaftsaturation) wird in 2 verschiedenen Arten durchgeführt. Sehr häufig wird der Rohsaft erst im Saturateur mit Kalkmilch versetzt und sofort nachher die Saturation begonnen. Die zweite, weit bessere Art ist die, nach welcher die Kalkzugabe und gute Durchmischung (Bd. VII, 626) in Mischern geschieht und der so gebildete Schlammsaft zur Saturation gebracht wird (s. S. 794). Abgesehen davon, daß die Scheidung energischer als bei der ungenügenden Durchmischung im Saturateur verläuft, wird nach der ersten Arbeitsweise ein Teil des Kalkes schon als Carbonat ausgefällt, bevor er noch zur Wirkung gelangte, was einen Mehrverbrauch an Kalk oder eine Minderung des Reinigungseffektes zur Folge hat.

Durch das Einleiten des Kohlendioxyds wird der Schlammsaft immer konsistenter und schäumt leicht. Bei der weiteren Saturation verflüssigt sich die gelatinöse Masse, und das Schäumen hört auf. Schließlich resultiert ein Saft, in welchem sich der Niederschlag rasch und leicht und in gut filtrierbarer Form absetzt. Die Alkalität des Scheidesaftes sinkt rasch auf 0,15 bis 0,18% CaO und bleibt auf dieser Höhe längere Zeit stehen, weil sich jetzt ebensoviel Kalk löst, wie Carbonat ausgefällt wird. Sind die letzten Kalkanteile in Lösung gegangen, so fällt die Alkalität

schnell weiter auf 0,06—0,10% CaO. Wird weiter aussaturiert, so wird immer mehr Ätzkalk als Carbonat ausgefällt (1). Bei noch weiterem Einleiten des Kohlendioxyds entsteht schließlich Calciumbicarbonat (2) (übersaturierte Säfte).



1. $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$; 2. $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = CaH_2(CO_3)_2$.

Die Alkalität wird durch Titration mit gestellter Säure kontrolliert. Während der Arbeit bedient sich der Arbeiter des Phenolphthaleinpapiers. An diesen sowie anderen Merkmalen erkennt der „Saturant" das Ende des Prozesses und stellt die Einleitung des Kohlendioxyds ein.

Die Saturation verläuft nicht immer so glatt, wie beschrieben; oft treten Störungen auf, die den Betrieb erschweren, die Verarbeitung vermindern u. s. w. Manchmal ist das Saturationsgas zu arm an Kohlendioxyd, wodurch die Saturation zu langsam verläuft; dann muß der Kalkofenbetrieb entsprechend abgeändert oder die Kohlensäuremaschine rascher laufen gelassen werden. Öfters kommt es vor, daß die Säfte zu stark gekalkt wurden, daß sie zu kalt zur Saturation gelangen, die Kalkmilch nicht gut zubereitet war u. s. w. Mitunter ist das Rübenmaterial bzw. sind die Säfte daraus von ungünstiger Beschaffenheit (unreife Rüben, gefrorene und wieder aufgetaute Rüben): die Masse schäumt, die Säfte sind meist farbig, von öliger Beschaffenheit, was wieder die Schlammpreßarbeit ungünstig beeinflußt.

Eine sehr lästige Störung kann das Schäumen der Säfte während der Saturation werden. Bekämpft wird es meist mit sog. Schaumölen, Saturationsfetten und ähnlich heißenden Handelsprodukten. Am besten bewähren sich mehr oder weniger reine Fette oder Öle, wie Talg, Rüböl, Knochen- und Wollfett u. a. Diese schmelzen an der Saftoberfläche und beruhigen sie. Manche Handelsprodukte sind Gemische von Mineralölen mit sulfurierten Ölen; sie eignen sich zur Herstellung von Emulsionen, mit denen eine sparsamere Handhabung möglich ist. Bewährt hat sich auch eine 10%ige Emulsion von Rüböl in schwacher (1%iger) Sodalösung. Die gleichen Mittel werden auch in der Spiritusindustrie verwendet, um den Schaum bei der Gärung zu dämpfen (s. Preßhefe, Bd. VIII, 534): Abb. 272 zeigt zu gleichem Zwecke eine Dampfdusche; mechanische Mittel werden seltener angewendet.

Die geschilderte Saturation besteht demnach aus 3 Phasen: 1. Füllen des Saturateurs mit Saft; 2. Einleitung des Saturationsgases (eigentliche Saturation); 3. Ablassen des fertig saturierten Saftes. Diese Arbeitsweise in eine kontinuierliche (stetige) zu verwandeln, ist der Zweck mancher Vorrichtungen und Methoden. Eine kontinuierliche Arbeit hat ja manche Vorteile, aber bis heute hat keine Methode größeren Eingang in die Praxis gefunden.

Die Schlammpumpe — gewöhnlich eine Plungerpumpe mit Dampfantrieb — empfängt den Schlammsaft aus einer Reserve unter den Saturateuren und drückt ihn unter einem Druck von 2—5 *Atm.* in die Schlammfilterpressen. Ihre Konstruktion findet sich schon im Bd. V, 358, beschrieben. Die im Bd. V, 364, 365, beschriebene KELLY-Presse und SWEETLAND-Presse haben zwar schon in der amerikanischen Zuckerindustrie Eingang, aber noch keine größere Verbreitung gefunden; in europäischen Zuckerfabriken sind sie noch selten anzutreffen.

In jüngster Zeit wurde das HERTENBEIN-Filter der „ERSTEN BRÜNNER" mit bestem Erfolge in der Zuckerindustrie erprobt. Dieses Filter ist ein Zellenfilter wie in Bd. V, 367, beschrieben (Abb. s. Bd. V, 368, und Bd. VI, 339). Hier erfolgt die Filtration des Schlammsaftes kontinuierlich; die Arbeit ist sehr rein und gestattet eine leichte und gute Aussüßung des Schlammes. In Amerika arbeitet ähnlich das OLIVER-Filter (Bd. VI, 32, Abb. 18).

Den Saft durch Zentrifugieren vom Schlamm zu sondern, ist bis heute ein über das Versuchsstadium noch nicht gelangtes Problem; Gleiches gilt vom Dekantieren des Schlammes.

Die Schlammpressen scheiden den Saturationsschlammsaft in den nassen, zurückbleibenden Schlamm und den mehr oder weniger klaren Saturationssaft. Der Schlamm enthält alle ausgefällten Verbindungen und mechanisch mitgerissenen Saftbestandteile. Außerdem ist er in den Filterpressen mit Saft durchtränkt, u. zw. zu 50% seines Gewichtes.

Als Filtermaterial dienen einfache oder doppelte Tücher aus Jute oder Baumwolle; letztere sind beliebter. Wenn die Filtertücher zum weiteren Filtrieren unbrauchbar geworden sind (infolge Verlegung der Poren durch Calciumcarbonat), so

werden sie auf eigenen Waschmaschinen gewaschen, in manchen Fabriken aber vorher mit 1–2%igen Salzsäurelösungen gesäuert, ausgewaschen und wieder gebraucht.

Bei normaler Schlammpressenarbeit können die Filtertücher 2 Wochen und länger auf der Presse bleiben, bei anormaler Arbeit, d. h. bei Verarbeitung alterierter Rüben, kaum soviel Tage, ja Stunden. Besonders in den Kriegskampagnen war häufig die Filtrierbarkeit der Säfte so schlecht, verlegten sich die Tücher so rasch mit einer papierdünnen undurchlässigen Schicht, daß sie schon nach Stunden den Dienst versagten. Die Ursachen der schlechten Filtrierbarkeit oder die Gründe dafür, daß der Schlamm weich und klebrig bleibt – im Gegensatz zum harten Normalschlamm – sind bis heute eigentlich nicht geklärt, und es muß jeder Betriebsleiter im Fall des Auftretens dieses Übels seine Gegenmaßnahmen treffen.

Aber im allgemeinen, bei guten gesunden Rüben und bei energischer Saftreinigung, verläuft auch die Arbeit auf den Filterpressen glatt. Sicherheitshalber folgt der Filtration über die Schlammpressen eine mechanische Filtration des Saturationssaftes nach S. 800.

Aussüßen des Schlammes. Der in den Preßkuchen enthaltene Saft muß durch Aussüßung gewonnen werden. Dies soll in möglichst *konz.* Form, dabei aber möglichst vollständig und schnell geschehen. Man hat verschiedene Arbeitsweisen, um dieses Ziel zu erreichen. Die ersten, noch konzentrierteren Abläufe gehen in den Saft, die letzten, verdünnten Absüße gewöhnlich zum Kalklöschen. Der Grad der Aussüßung wird am Zuckergehalt des Schlammes erkannt. Beim Absüßen der Schlammpressen werden die allerersten Anteile des Absüßes natürlich eine höhere Reinheit aufweisen als die folgenden Fraktionen und sich der des Dünnsaftes sehr nähern.

Um nicht zuviel Absüßwasser zu erzeugen und damit die Säfte zu sehr zu verdünnen, süßt man den Schlamm nicht vollständig aus. Man läßt gewöhnlich noch 1–2% Zucker darin (s. die Analysen), was, auf Rüben gerechnet, ungefähr 0,1–0,2% ausmacht. Bei gutem Schlamm bleibt man auch unter den angegebenen Zahlen, bei schlechtem, weichem kommt man aber auch höher. Zum Aussüßen dient heißes Brüdenwasser, das durch eine eigene Aussüßpumpe mit 3–4 *Atm.* Druck in den Absüßwasserkanal der Presse gedrückt wird. Bei mittleren Verhältnissen wird man 120% Wasser vom Schlammgewichte zum Aussüßen brauchen.

Der ausgesüßte Schlamm, der bei guter Arbeit die Rahmen voll ausfüllt und harten Platten ähnlich ist, wird nach dem Öffnen der Pressen entleert. Unter den Pressen stehen die verschiedenen Schlammtransportmittel. Meist wird der Schlamm auf Kippwagen zur Schlammbrücke geführt und zu beiden Seiten auf große Haufen geworfen. Für größere Entfernung dient oft eine BLEICHERTsche Hängebahn mit selbsttätig kippbaren Wägelchen. In neuerer Zeit werden auch Schlammpumpen hierzu verwendet. Der Schlamm wird in entsprechenden Vorrichtungen zerkleinert und mit oder ohne Wasserzusatz geknetet und mittels der Schlammpumpe auf den Lagerplatz gepumpt.

Der Schlamm, der die Filterpressen verläßt, besteht etwa zur Hälfte aus Wasser und etwa zu $^1/_3$ aus kohlensaurem Calcium. Der Rest setzt sich zusammen aus phosphor-, schwefel- und organischsaurem Calcium, Alkalien und aus geringen Mengen von Zucker (1 bis 2%), die auch bei gründlichem Absüßen darin verbleiben. Er ist ein gutes Düngemittel und gibt dem Boden fast alle Nährstoffe zurück, die ihm die wachsende Rübe entnahm. Man erhält den Schlamm in einer Menge, die ungefähr der 4fachen Kalkmenge entspricht, die man zur Scheidung anwandte.

Nachsaturationen. Der ersten Saturation mit Kohlendioxyd folgt immer eine zweite und oft eine dritte. Gewöhnlich wird die zweite Saturation mit Kohlendioxyd unter Zugabe einer geringen Menge Kalk, die dritte ohne Kalk mit Kohlendioxyd oder mit Schwefeldioxyd durchgeführt; oder es wird in allen 3 Saturationen mit Kohlendioxyd gearbeitet und Schwefeldioxyd in einem späteren Stadium des Betriebs auf die Säfte einwirken gelassen. Daß man die Saturation nicht in einer Phase durchführt, sondern in 3 Teile zerlegt, hat den Zweck, eine möglichst gleichmäßige Alkalität der Säfte zu erzielen. Die Gleichmäßigkeit wird durch den Zusatz kleiner Kalkmengen gefördert, weil ein solcher den Effekt der chemischen Umsetzungen mechanisch erhöht.

Der von den ersten Schlammpressen fließende Saft gelangt, wie erwähnt, durch Vorwärmer möglichst hoch erwärmt, zur zweiten Saturation; der Kalk wirkt hier

genau so wie bei der ersten Scheidung. Natürlich entsteht bedeutend weniger Saturationsschlamm, was übrigens von der angewendeten Kalkmenge abhängt. Der Saft von den zweiten Filterpressen oder mechanischen Filtern gelangt zur dritten Saturation, wo ihm seine Alkalität für das Verdampfen erteilt wird. Vorher wird er aber auch erwärmt und nachher filtriert. Wie weit man auf der dritten Saturation aussaturieren soll, läßt sich nicht genau angeben. Das hängt von dem Verhalten des Dünnsaftes bei seinem Verdampfen ab. Am besten richtet man die Alkalität des Dünnsaftes nach jener des Dicksaftes. Wird letztere über das gewünschte Maß hoch, so vermindert man jene des Dünnsaftes und umgekehrt. Gewöhnlich hält man die Alkalitäten bei den 3 Saturationen folgendermaßen: I 0,09—0,10% CaO, II 0,05% CaO, III 0,01—0,00% CaO (Phenolphthalein). Vielfach wird die Alkalität durch p_H-Angaben ersetzt (s. Bd. **VIII**, 253).

Das Schwefeldioxyd wird zur Schweflung der Säfte (Saturation) als Gas oder verflüssigt verwendet. Ersteres wird durch Verbrennen von Schwefel in der Fabrik selbst erzeugt, was nicht rationell ist, letzteres in „Bomben" bezogen. Das flüssige Schwefeldioxyd vereinfacht und verbessert die Arbeit gegenüber dem gasförmigen Schwefeldioxyd. Über schweflige Säure s. Bd. **IX**, 232.

Außer der besprochenen Scheidesaturation nach FREY-JELINEK gibt es wohl noch andere Verfahren bzw. Modifikationen der Saftreinigung, von denen aber keines ernstlich und auf die Dauer der Scheidesaturation Konkurrenz bereitet hat. Gewisse Erfolge hatten jene Verfahren, die den auf S. 795 geschilderten, nur mechanisch wirkenden Anteil des Kalkes in der Saturation durch andere Stoffe oder Maßnahmen zu ersetzen sich bemühen. Vollen Erfolg oder große Verbreitung hat eigentlich keines dieser Verfahren bisher gefunden. Die Scheidesaturation beherrscht die Zuckerindustrie fast so konkurrenzlos wie die Diffusion. Zu den kalksparenden Verfahren gehört z. B. das von KUTHE-ANDERS. Hier soll der mechanisch wirkende Kalkanteil durch abfiltrierten Saturationsschlamm ersetzt werden. Nach dem Indikatverfahren von KOWALSKI-KOZAKOWSKI soll der Zusatz an Kalk analytisch ermittelt, die Säfte also individuell gekalkt werden. Ein Teil des Kalkes kommt schon zur Vorscheidung. Eine Kombination beider Methoden stellt die sparsame Saftreinigung nach PŠENIČKA dar. Bei dieser wird mit Schlammsaft gearbeitet, der zum Teile dem Diffusionssaft zugeführt wird. Bei der „fraktionierten Saturation" von STANĚK wird der gesamte Kalk in 2 Stufen so zugefügt, daß er in der ersten chemisch, in der zweiten mechanisch wirkt. Verwandt mit dem Verfahren von KOWALSKI-KOZAKOWSKI ist das von TEATINI. Es ist nur, den neueren Erkenntnissen der Kolloidchemie entsprechend, theoretisch besser fundiert[1] (Ausflockung der Kolloide im alkalischen Gebiet). Die Methode ist eigentlich noch im Versuchsstadium, wenn sie auch schon industriell erprobt wurde.

TEATINI begründete sein neues Verfahren ausführlich in einer Schrift theoretisch und praktisch (deutsch SCHALLEHN & WOLLBRÜCK, Magdeburg 1930).

Gar keinen Eingang haben solche Methoden gefunden, die statt der Filter- oder ähnlicher Pressen Zentrifugen anwenden wollen oder mehr oder weniger mit Dekantation zu arbeiten versuchen. In Amerika arbeiten sog. Eindicker, z. B. der von DORR mit Dekantation des Schlammsaftes — statt Filterpressen.

In den letzten Jahren scheint die „Rohrsaturation" von BLANKE — eine schnelle und stetige erste Saturation — mit Erfolg in der Praxis erprobt worden zu sein (*Dtsch. Zuckerind.* **1932**, 17).

Obwohl das Ideal eines jeden Prozesses darin besteht, ihn zu einem stetigen zu gestalten, so hat die stetige Saturation (wenigstens nicht die erste) keine größere Verbreitung gefunden. Häufiger trifft man eine stetige Nachsaturation mit CO_2 oder SO_2 oder mit beiden an.

[1] Eine zusammenfassende Darstellung gibt E. GUNDERMANN, Kolloidchemie der Zuckerindustrie in den letzten 10 Jahren. *Kolloid-Ztschr.* **55**, 229 [1931].

Gewinnung von Kalk und Kohlendioxyd.

Sie erfolgt durch Brennen von Kalkstein. Im Anfange der Zuckerindustrie wurde zum Entkalken der Säfte Schwefelsäure angewendet. Schon im Jahre 1811 schlug BARRUEL das Kohlendioxyd zu diesem Zweck – allerdings erfolglos – vor; im Jahre 1840 begannen SCHATTEN und MICHAELIS die Kohlendioxydsaturation im Großbetrieb. Das Kohlendioxyd wurde durch Brennen von Kalkstein erzeugt, und dies blieb auch der ausschließliche Weg seiner Darstellung.

Der Kalkstein ist ein wichtiges Rohmaterial für die Zuckerindustrie. Viele Mißerfolge mancher Betriebe sind auf schlechten Kalkstein zurückzuführen, weil die Eigenschaften des gebrannten Kalkes vom Kalkstein wesentlich abhängen (s. Bd. III, 38).

In schlechten Steinen sind größere Mengen kohlensaures Magnesium anzutreffen. Die anderen Bestandteile sind gewöhnlich nur gering. Davon sind Alkalien und Gips schädlich. Über 0,4% Gips und 0,2% Alkalien soll ein guter Kalkstein nicht enthalten.

Betrieb des Kalkofens. Das Kalkbrennen ist im Bd. VII, 667, näher besprochen. Speziell für die Zuckerindustrie gilt ergänzend folgendes:

Der Kalkstein soll in möglichst gleichen, nicht zu großen Stücken eingefüllt werden; als Brennmaterial wird Koks verwendet. Beide Materialien sollen möglichst rein sein. Das Verhältnis beider zueinander muß richtig sein; man rechnet ungefähr 10% Koks auf Kalkstein. Der Koks muß energisch verbrennen; im abgezogenen gebrannten Kalk dürfen keine Koksstückchen vorhanden sein. Die Untersuchung der abgezogenen „Kohlensäure“ auf CO_2-Gehalt gibt den besten Anhalt für die Führung des Kalkofenbetriebes; gewöhnlich enthält sie mehr als 30% CO_2.

Das Saturationsgas wird durch die Kohlensäurepumpe oben aus dem Kalkofen abgesaugt und in die Saturateure gedrückt. In der Saugleitung zwischen Ofen und Pumpe ist stets ein Laveur eingeschaltet, in dem das Saturationsgas von mitgerissener Flugasche durch Wasser befreit wird; gleichzeitig wird es gekühlt. Die Laveure sind gewöhnlich stehende zylindrische Gefäße, in denen das Gas einem Wasserstrom (Regen) oder Wasserkatarakten entgegenströmt (Gegenstromprinzip). Das Wasser verläßt den Laveur unten, das Gas oben. Die Kohlensäurepumpe ist meist unabhängig von jeder anderen Pumpe; sie hat darum ihre eigene Dampfmaschine. Die Pumpen können mit Klappenventilen oder Schiebersteuerungen versehen sein. Der erzeugte Druck muß groß genug sein, das Saturationsgas durch die Leitung, ev. Kohlendioxydverteiler und Saftstand durchzudrücken. Der gebrannte Kalk kann als solcher (bei der Trockenscheidung) oder in Form von Kalkmilch (zur Naßscheidung) verwendet werden.

Die Kalkmilch soll frei von „Grieß“ sein. Die Ursache für sein Vorhandensein in der Kalkmilch ist entweder ein unvollkommenes Löschen des Kalkes (unzureichende Kalklöschvorrichtung) oder die Verwendung von „totgebranntem“ Kalk, der sich auch bei guter Kalklösche nicht vollständig ablöscht. Das „Totbrennen“ kommt am häufigsten bei Kalksteinen vor, die reich an Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumsesquioxyden sind. Es dürften in diesen Fällen Doppelsilicate des Calciums mit Ton bzw. Eisen beim Kalkbrennen entstehen, die das vollständige Ablöschen des Kalkes verhindern.

Je reiner die Kalkmilch, desto günstiger für den Betrieb; es werden ihm umso weniger fremde Nichtzuckerstoffe zugeführt. Das Löschen des Kalkes geschieht in rotierenden zylindrischen Gefäßen, den Löschtrommeln, mit flachen Böden, deren jeder ein zentrisches Loch besitzt; innen befinden sich Winkeleisen an der Peripherie, die die vorne eingeworfenen Kalkstücke bis zum anderen Ende bei der Drehung der Trommel mitnehmen. Gleichzeitig fließt vorn Wasser, z. B. Absüßwasser von den Schlammpressen, ein. Wasser und Kalksteine bewegen sich demnach in gleicher Richtung. Auf diesem Wege wird der Kalk gelöscht und verläßt hinten als Kalkmilch die Trommel; sie wird über Sandabsatzgefäße geleitet oder in eigenen Apparaten vom mitgeführten Sand, Koks, ungelöschten Kalkstückchen u. dgl. befreit. Von da gelangt sie in ein Sammelgefäß mit Rührwerk und wird von hier mittels einer Kalkmilchpumpe in ein ähnliches Gefäß in der Fabrik gedrückt; aus diesem gelangt sie (über die Kalkmilchwaage) zur Scheidung. Sie soll stets gleiche Dichte, am besten 20° *Bé*, besitzen (s. auch Bd. VII, 670).

Verarbeitung des Dünnsaftes auf Dicksaft und Füllmasse. Sie besteht darin, daß der Dünnsaft durch Verdampfen von Wasser entsprechend konzentriert wird. Da er aber Bicarbonate enthält, die beim Erhitzen unlösliche Carbonate geben und die Inkrustationen auf den Verdampfröhren vermehren würden, wird er vor der Verdampfung in eigenen Aufkochern hoch erhitzt, wonach die ausgefallenen Carbonate abfiltriert werden. Ähnliches gilt für die aus den Sulfiten gebildeten Sulfate. In Wirklichkeit ist der Chemismus des Aufkochens komplizierter (s. „Chemie d. Zuckerindustrie“ 1928, 408).

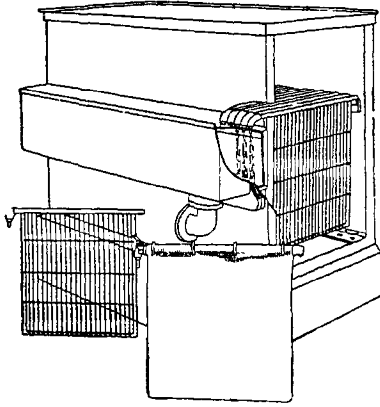


Abb. 273. Beutelfilter zur Nachfiltration.

Die Aufkocher sind offene oder geschlossene Vorwärmer oder Behälter mit Dampfschlangen und werden mit direktem Dampf oder mit Brüdendämpfen (erster Körper) geheizt. Auch gibt es Aufkocher mit eingebautem Zirkulationsheizkörper von WITKOWICZ (Bd. I, 20, Abb. 37, 38). Der Saft muß wirklich aufkochen, wallen, wenn diese Station ihren Zweck erfüllen soll. Nachher muß er gründlich filtriert werden, um den ausgefallenen Niederschlag von kohlensaurem Calcium zu entfernen.

Bevor der Saft zur Verdampfung gelangt, sollte er absolut frei von jeder Suspension oder Trübung sein, um die Verdampfstation nicht unnötigerweise mit Sedimenten an den Röhren zu belasten (s. S. 808). Aber auch schon während der früheren Phasen der Erzeugung des Zuckers (nach den Schlammpressen, nach den Nachsaturationen) spielt die mechanische Filtration der Säfte eine wichtige Rolle. Diese kann über Holzwolle oder Filterbeutel geschehen. Die Arbeit mit Holzwolle ist veraltet; sie gibt keine so klaren Säfte, wie die Filtration mit Filterbeuteln und birgt auch gewisse Gefahren in sich. Abb. 273 zeigt die Innenansicht und Ansicht eines Beutelfilters. Im Kasten hängen die einzelnen Filterelemente mit hohlem Ausflußrohr, überzogen mit dem Filterbeutel. Die Mündung des Ausflußrohrs ragt außerhalb des Kastens in die Abflußrinne. Der trübe Saft fließt aus der Schlammpresse oder aus dem Aufkocher durch eigenes Gefälle in den Filterkasten, steigt auf, durchfließt die Filterfläche (Beutel) und rinnt durch das Ausflußrohr in die Rinne. Von da gelangt er in den Vorwärmer, der den auf dem langen Weg abgekühlten Saft wieder aufwärmt.

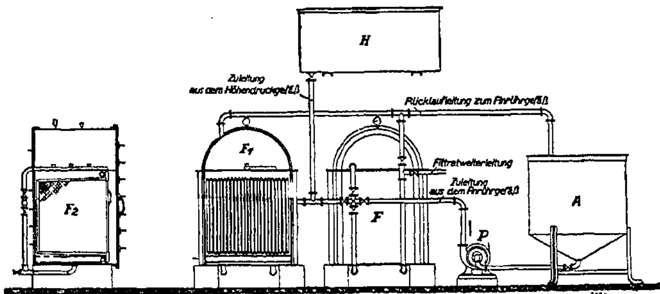


Abb. 274. Schematische Darstellung einer Batterie SEITZscher Anschwemmfilter von 72 m^2 Filtrierfläche der SEITZ-WERKE, G. M. B. H., Kreuznach.

A Anrührgefäß; *F* Rückansicht; F_1 Vorderansicht; F_2 Seitenansicht des Filters; *H* Saftkasten; *P* Pumpe.

Klarere Filtrate erhält man mit dem obigem Beutelfilter äußerlich ähnlichen SCHEIBLER-Filter mit zusammenklappbaren Stab-Ketten-Elementen. Über sie wird ein allseits geschlossener Beutel mit ärmelförmigem Ansatz gezogen und dort zugebunden.

Da er bis 3mal länger ist als das Filterelement breit ist, so muß er es in Falten umschließen. So kann bei diesem Filter auf gleicher Grundfläche eine viel größere Filterfläche untergebracht werden als z. B. beim Filter nach Abb. 273 mit straff anliegendem Beutel. Zu der viel größeren Mengenleistung kommt ein viel klareres Filtrat, weil der patentierte Konusverschluß das Filterelement fast

absolut dichtet. Der Saftfluß ist der gleiche wie bei jedem Beutelfilter. Das Filter eignet sich besonders dort sehr gut, wo man mit Kieselgur oder Celite (Bd. **IX**, 750) als Filterhilfsstoffen arbeitet.

Läuft der Saft nicht mehr gut durch die Beutel, so stellt man seinen Zufluß ab, läßt den Inhalt des Filterkastens aus und spült die Beutel mit heißem Wasser ab, um den Saft noch vor Abziehen der Beutel zu gewinnen.

In neuerer Zeit verwendet man zur Filtration der Säfte gerne das Asbestfilter von SEITZ, in dem eine Asbestschicht (durch Anschwemmen an die Filterelemente erhalten) das Filtermedium darstellt (s. Abb. 219, 220, Bd. **V**, 365). Über Celite als Hilfsmittel für eine gute Filtration s. Bd. **IX**, 750. Diese wird besonders in der englischen und amerikanischen Rübenzuckerindustrie zur Filtration von Dünn- und Dicksäften häufig angewandt; auch in der heimischen Zuckerindustrie findet sie immer größere Verwendung.

Der aufgekochte und mechanisch filtrierte Dünnsaft stellt eine dünne, goldgelbe oder bräunlichgelbe, feurige, klare Flüssigkeit dar. Ein Vergleich mit dem viscosen, trüben, dunklen Rohsaft zeigt die Wirkung der chemischen und physikalischen Reinigung. Der Dünnsaft ist gewöhnlich dünner als der Rohsaft; er hat ungefähr 14° Brix und immer eine Reinheit von über 90—93% Reinheitsquotient. Auf 100 *kg* Rüben kann man 115—130 *kg* Saft rechnen.

Für spezielle Fälle läßt sich die Dünnsaftmenge, wie folgt, berechnen: Dünnsaft in Prozenten der Rübe $= \frac{100\,(Z-v)}{p}$, worin bedeuten $Z =$ Zuckergehalt der Rüben, $v =$ Verluste auf Rübe bis zum Dünnsaft, $p =$ Zuckergehalt des Saftes. Beispiel $Z = 17{,}0$, $v = 0{,}40$, $p = 12{,}8$, $S = \frac{100\,(17-0{,}4)}{12{,}8} = 129\%$.

Diese Zahl ist für den Betrieb sehr wichtig, da sie zeigt, ob man durch zu hohen Abzug oder durch zu gute Absüßung des Schlammes nicht zuviel Saft erzeugt.

Aus dieser reinen Lösung muß nun der Zucker durch Krystallisation gewonnen werden; es muß also zu diesem Zweck der größte Teil des Lösungswassers entfernt, d. h. verdampft werden. Um was für zu verdampfende Wassermengen es sich da handelt, kann man leicht daran ersehen, daß für je 100 *kg* verarbeiteter Rübe nahezu 95—100 *kg* Wasser und mehr entfernt werden müssen.

Durch Rechnung für spezielle Fälle läßt sich die zu verdampfende Wassermenge durch folgende Formel ausdrücken und finden: $W = D\left(1 - \frac{Bx}{T}\right)$, worin bedeuten $W =$ Prozent Wasser auf Rüben (*kg* auf 100 *kg* Rüben), $D =$ Dünnsaftprozent (s. o.), $Bx =$ Brix des Dünnsaftes, $T =$ Trockensubstanz (Brix) des Dicksaftes. Ist $D = 129$, $Bx = 14{,}0$ und $T = 60$, so gilt $W = 129\left(1 - \frac{14}{60}\right) = 99{,}3$, d. h. für 100 *kg* Rüben sind über 99% Wasser zu verdampfen, um Dicksaft zu erhalten.

Nur der Lösung des Problems, dieses Wasser billig und rasch zu verdampfen, verdankt die Zuckerindustrie ihre Größe und Wirtschaftlichkeit.

Die Entfernung des Wassers selbst wird in 2 Stufen durchgeführt; zunächst erfolgt die sog. Verdampfung des Dünnsaftes, wobei er zu Dicksaft konzentriert wird; dann folgt das Verkochen des Dicksaftes zu Füllmasse, in welcher die Hauptmenge des Zuckers auskrystallisiert ist.

Der ausgekochte und filtrierte Dünnsaft fließt aus den Filtern durch eigenes Gefälle in einen großen Behälter (Reserve) und wird von hier durch eine Pumpe (Bd. **VIII**, 550) in den ersten Körper der Verdampfstation gedrückt.

I. Die Verdampfung des Dünnsaftes.

Unter Hinweis auf das bei „Abdampfen" im Bd. **I**, 1, Gesagte genügt es, hier festzustellen, daß die Zuckerindustrie von der indirekten Erwärmung mittels Dampfes (Bd. **I**, 12) bei Unterdruck oder bei „Luftleere" Gebrauch macht (Bd. **I**, 12). Die einzelnen Apparate („Verdampfer"), ihre Konstruktion und die theoretischen Grundlagen der Verdampfung sind ebenfalls unter „Abdampfen" nachzulesen (Bd. **I**, 19, 27). Die Zuckerindustrie arbeitet mehrstufig, d. h. mit mehrfacher Ausnutzung des Heizdampfes.

Der ökonomische Wert dieser Verdampfung ist aus folgenden Angaben ersichtlich:

Mit 100 *kg* Dampf von 112° (Maschinenabdampf von 0,5 *Atm.* Überdruck) verdampft man im

Einkörperapparat (simple effet)	96 *kg* Wasser	Dreikörperapparat (triple effet) . .	285 *kg* Wasser
Zweikörperapparat (double effet)	190 „ „	Vierkörperapparat (quadruple effet)	379 „ „

Fünfkörperapparat (quintuple effet) 472 *kg* Wasser.

In der Praxis geht man aus praktischen Gründen über die Fünfkörperverdampfung nicht hinaus; die Anlage und ihre Überwachung werden zu kompliziert und das Wärmegefälle zu klein. Heizt man nämlich mit Maschinendampf von 1,5 *Atm.* abs. = 112° und siedet der Dicksaft im letzten Verdampfkörper infolge der Luftleere bei z. B. 60°, so beträgt das Gesamtgefälle 52°; aus sovielen Stufen die Verdampfung besteht, in soviel Teile muß das Gefälle zerlegt werden: also beim Zweikörperapparat 26°; Dreikörperapparat 17,3°, Vierkörperapparat 13°, Fünfkörperapparat 10,4°, Sechskörperapparat 8,7°. Diese Zahlen geben das Partialgefälle für jeden einzelnen Apparat und bezeugen, daß die Leistungssteigerung immer geringer wird.

In Bd. I, 27, Abb. 45 und 46 ist eine Dreikörperverdampfanlage beschrieben, auf die verwiesen wird. Gebräuchlicher sind die Vierkörperverdampfer.

Die größte Luftleere hat der letzte Körper (64 *cm*), eine kleinere der dritte und zweite; der erste Körper zeigt noch Druck. Durch die steigende Luftleere saugen die einzelnen Körper den Saft an; im dritten Körper ist er schon zum Mittelsaft, im vierten Körper zum Dicksaft konzentriert. Das in den einzelnen Heizräumen entstehende Kondenswasser, heißes, reines Wasser, muß zweckmäßig abgeleitet werden und dient zum Speisen der Dampfkessel (s. S. 804). Als Heizdampf für den Dünnsaftkörper (erster) dient der Auspuffdampf der Dampfmaschinen oder auch direkt im Kesselhaus erzeugter Heizdampf.

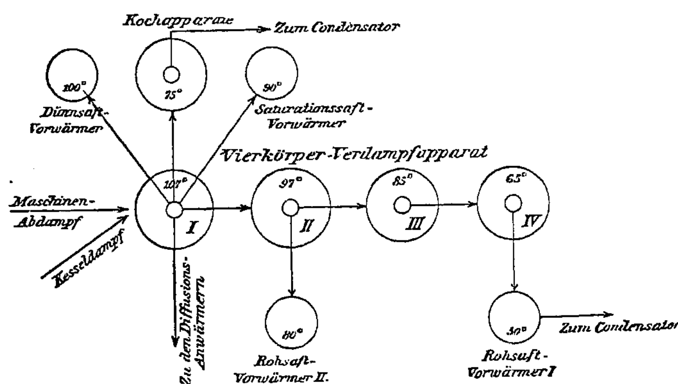


Abb. 275. Schema der Entnahme der Dämpfe zum Anwärmen und Verkochen.

Die im Bd. I, 19, und hier angeführten Apparate nennt man stehende Apparate, im Gegensatz zu den liegenden. Diese arbeiten im Prinzip gleich, nur durchströmt der Heizdampf horizontal liegende Bündel von Heizröhren.

Wie aus Bd. I, 27, Abb. 45, ersichtlich, steigen die Brüdendämpfe aus dem Saftraum vom ersten Körper in den Heizraum des zweiten Körpers u. s. w. und endlich aus dem Saftraum des dritten Körpers direkt zum Kondensator *k*. In Wirklichkeit ist der Betrieb verwickelter — aber auch ökonomischer. Die Brüdendämpfe aus den einzelnen Körpern werden nach Maßgabe der Verhältnisse abgelenkt, d. h. zum Teil abgeleitet, und dienen zur Beheizung verschiedener Vorwärmer, Aufkocher, Schlangen, zur Beheizung der Diffusionskalorisatoren, der Kochapparate u. s. w. Bei einer Vierkörperverdampfung haben die Brüden der einzelnen Körper ungefähr folgende Temperaturen: Erster 100—110°, zweiter 90—100°, dritter 80—90°, vierter Körper 60—65°. Ihre Temperatur bedingt ihre Verwendung (Abb. 275), bzw. je nach dem Zweck müssen sie gewählt werden. Für den Auskocher kann man nur ersten Brüdendampf nehmen, für verschiedene Vorwärmezwecke zweiten Brüdendampf; der dritte Brüdendampf findet meist keine Verwendung, der des vierten Körpers kann infolge seiner niedrigen Temperatur nur zur Anwärmung des ungefähr 30° warmen Rohsaftes auf 50—55° dienen. Dieser erwärmte Rohsaft kann dann mittels Brüden vom zweiten Körper weiter in eigenen Rohsaftvorwärmern (2. Stufe) auf 80—85° erwärmt werden (s. u.). Diese Dampfablenkung ist eine Erfindung RILLIEUXS, später verbessert von JELINEK, LEXA, GREINER und PAULY.

Abb. 275 zeigt schematisch folgende Verteilung der Brüdendampfverwendung bei einer Vierkörperverdampfung. Die Brüden des ersten Körpers (107°) dienen zur Anwärmung der Diffusion,

d. h. der in Abb. 266 gezeichnete Kalorisator bekommt ersten Brüden zur Beheizung. Weiter wird der erste Brüdendampf zur Vorwärmung des Dünnsaftes auf 100°, zum Vorwärmen des Saturationssaftes auf 90° und endlich zur Beheizung der verschiedenen Verkochapparate abgeleitet.

Vom zweiten Körper wird nur der Rohsaft in zweiter Stufe auf 80° aufgewärmt. Für den Brüdendampf des dritten Körpers (85°) findet sich keine Verwendung, und der des vierten Körpers wärmt noch vor seinem Eintritt in den Kondensator den Rohsaft in erster Stufe auf 50° an. Aber noch weiter ist die moderne Zuckertechnik in der Wirtschaftlichkeit ihrer Verdampfung gelangt.

Man verwendet vielfach Saftkocher oder Druckverdampfer (Vorkocher), das sind außerhalb des Vielkörpersystems stehende Verdampfapparate, die nur mit Kesseldampf bis 1 *Atm.* Überdruck (120°) betrieben werden. Besonders dort sind sie notwendig, wo zur Beheizung des ersten Körpers nicht genug Abdampf (Retourdampf) vorhanden ist. Der Vorkocher gibt nämlich seinen Brüdendampf (neben dem Retourdampf) an die Verdampfstation ab oder direkt an die anzuwärmenden Stellen. Im Vorkocher herrschen natürlich höhere Temperaturen als im ersten Körper des Vielkörpersystems (115–120°), und deshalb soll ihnen der Dünnsaft nur kurze Zeit ausgesetzt sein. Es werden sogar auch 2 Vorkocher angewandt; der erste wird mit Kesseldampf, der zweite mit dem Brüdendampf des ersten Vorkochers geheizt.

Der Dampfverbrauch für die Verdampfung bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen, aber verschiedener Anwärmungsart zeigt sich in folgender Zusammenstellung abhängig vom Verdampfungssystem:

1. kombinierte Dreikörperverdampfung (Verkochung mit direktem Dampf) 63,3 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben;
2. Dreikörper und Vorkocher 55,6 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben;
3. Dreikörper und 2 Vorkocher 51,8 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben;
4. kombinierte Vierkörperverdampfung (Verkochen wie bei 1) 55,5 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben;
5. Vierkörper und Vorkocher 50,4 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben;
6. Fünfkörper 45,4 *kg* Dampf für 100 *kg* Rüben.

Dieser Dampfverbrauch ist nur ein Teil des Gesamtverbrauches (s. S. 818) und vermindert sich noch um die Menge des Retourdampfes (20–30 *kg* für 100 *kg* Rüben).

Kondensation. Unter Hinweis auf Bd. **I**, 28, sei hier das die Zuckerindustrie speziell Betreffende über die Kondensation ausgeführt. Hier werden 2 Arten von Kondensatoren gebraucht: 1. Kondensatoren mit nasser Luftpumpe und 2. solche mit trockener Luftpumpe (barometrische Kondensatoren). Die barometrischen Kondensatoren sind so hoch aufgestellt, daß ihr unterer Rand 10 *m* höher liegt als der Wasserspiegel der barometrischen Fallwasserreserve. Sie werden als Gegenstrom- oder als Gleichstromkondensatoren gebaut und ihre Wirkung durch Katarakte, Teller, Streudüsen u. dgl. erhöht. Die Brüdendämpfe des letzten Körpers (Bd. **I**, 27, Abb. 45) strömen in den Kondensator *k*, werden in ihm durch das Kühlwasser verdichtet, und diese Verdichtung bewirkt die Bildung von Luftleere. Das erwärmte Kühlwasser und die verdichteten Brüden fallen durch das Rohr ab. Das Vakuum wird erhöht und konstant erhalten durch Absaugen von unkondensierbaren Gasen und Luft mittels der Luftpumpe. Je kälter das Kühlwasser, desto weniger davon braucht man.

Die Luftpumpen, die zur Kondensation gehören, werden nach ihrer Wirkungsweise eingeteilt in nasse und trockene. Die nassen Luftpumpen haben die Aufgabe, das ganze Einspritzwasser der Kondensation und das durch Kondensierung des Brüdendampfes des letzten Körpers entstandene Wasser und die nichtkondensierbaren Gase (aus Dampf und Wasser und Undichtigkeiten) fortzuschaffen; sie saugen also vom Fallrohr die großen Wassermengen ab und drücken sie meist auf die Schwemmen. Einen größeren Nutzeffekt geben die trockenen Luftpumpen. Diese haben vom Kondensator nur die unkondensierbaren Gase abzusaugen; das gesamte Wasser fällt durch das barometrische Fallrohr in eine Reserve und aus dieser zur Schwemme. Im übrigen sei auf Bd. **VIII**, 558, verwiesen (Luftpumpen).

Einzelheiten zum Betriebe der Verdampfstation.

Die Leistungsfähigkeit der Verdampfstation hängt sowohl von ihrer Zusammenstellung (Konstruktion) als auch von der Arbeitsweise der Fabrik ab. Im allgemeinen ist die Leistungsfähigkeit umso größer,

1. je geringer die Safthöhe über der Heizfläche ist. Das Überfüllen der Apparate mit Saft ist daher zu vermeiden;

2. je schneller die Flüssigkeit sich an der Heizfläche entlang bewegt; langer Aufenthalt des Saftes im einzelnen Körper ist zu vermeiden. Die Zirkulation des Saftes im Verdampfkörper ist, wenn nötig, mechanisch zu erhöhen;

3. je schneller der Heizdampf an der Heizfläche sich erneuert und das kondensierte Wasser abgeleitet wird. Für Ableitung der unkondensierbaren Gase im Heizdampf und in den Brüdendämpfen (Luft, Ammoniak) ist zu sorgen;

4. je besser die Wärmeleitung des Materials der Heizröhren ist und je blanker diese sind (Messingrohre besser als Eisenrohre);

5. je größer das Temperaturgefälle, d. h. der Temperaturunterschied zwischen Heizdampf und Dicksaft (Siedepunkt) ist;

6. Die Leistungsfähigkeit hängt auch ab von der Höhe der „Luftleere" im letzten Körper; beide steigen bis zu einem gewissen Grade gleichsinnig an.

Als Heizdampf für den ersten Körper einer Verdampfstation dient allgemein der Maschinenabdampf (Auspuff) der einzelnen Betriebsmaschinen, der eine Spannung von 1,5 *Atm. absol.* = 112° besitzt. Die Verdampfstation dient gewissermaßen als Kondensation für die Dampfmaschinen. Meist reicht dieser Dampf allein nicht aus, so daß dann in den ersten Körper auch direkter Heizdampf eingeleitet werden muß. Die weiteren Körper werden durch die Saftdämpfe des vorausgehenden Apparates geheizt.

Die Leitung und Überwachung der Verdampfstation hat daher in erster Linie zu berücksichtigen:

1. Die Regelung des Saftstandes: Der Zulauf des Dünnsaftes und die Abnahme des Dicksaftes müssen im passenden Verhältnis zueinander stehen. An jedem Apparat zeigen Saftstandgläser die Safthöhe an; die Konzentration des Dicksaftes ist gleichmäßig hoch (60—65° Bx) zu halten.

2. Regelung des Dampfverbrauchs. Die Dampfzuströmung hat so zu erfolgen, daß der Saft im ersten Körper lebhaft kocht und keine Rückstauungen des Saftes erfolgen. Die Temperatur im Saftraum ist ständig auf über 110° zu erhalten.

3. Die Schwimmerkasten, die für die Abfuhr der Kondens- und Brüdenwässer dienen, müssen immer gut funktionieren; sie tragen Schaugläser zur Beobachtung des Wasserstandes. Diese Wässer werden in Brüdenwassersammlern gesammelt und mittels Brüdenpumpen zum Speisen der Dampfkessel in die Speisekessel (über Reserven) gedrückt.

4. Die Reinhaltung der Heizröhren (s. S. 808).

5. Regelung der Luftleere im Dicksaftkörper. Die Luftleere beträgt gewöhnlich 60—65 *cm* Quecksilber. Sie muß ständig auf dieser Höhe erhalten werden; je höher die Luftleere, desto niedriger der Siedepunkt des Dicksaftes (was das Wärmegefälle günstig erhöht, aber auch die Zähigkeit nachträglich vergrößert). Die Regelung der Luftleere erfolgt durch Beobachtung und Bedienung der Kondensation und der (trockenen) Luftpumpe. Hauptsächlich der Zulauf des Einspritzwassers und die Temperatur des Fallwassers müssen beobachtet werden.

6. Die Kondens- und Brüdenwässer müssen immer frei von Zucker sein. Bei Undichtheit von Apparaten oder stürmischem Kochen können Saftteile überspritzen oder überschäumen (besonders wenn der Saftstand zu hoch gehalten wird) und gelangen in den Dampfraum des nächsten Körpers bzw. in dessen Kondenswasser. Da diese heißen Wässer zum Speisen der Dampfkessel dienen, gelangt der Zucker in sie hinein und trägt zu gefährlichen Korrosionen der Kessel bei. Mittel gegen übermäßiges Schäumen s. S. 796.

Außer den besprochenen Verdampfkörpern, den stehenden nach ROBERT, den liegenden nach WELLNER-JELINEK, gibt es noch andere mehr oder weniger eingeführte Apparate, von denen jeder auf eine andere Art die genannten überflügeln will. So der Verdampfapparat nach YARYAN, der im Bd. I, 29, beschrieben ist, der Innenpfannen-Verdampfapparat von MÜLLER, der dem liegenden WELLNER-JELINEK-Apparat äußerlich ähnlich sieht, im Innern aber mehrere Pfannen etagenförmig eingebaut hat; der Saft fließt durch Überlaufventile von der obersten Etage herunter bis zur letzten.

Ein ganz anderes System wird bei den Rieselverdampfern ausgenutzt. Bei diesen ist der Saft gezwungen, in möglichst dünner Schicht und sehr schnell über die Heizfläche zu fließen (Bd. I, 21). In der Zuckerindustrie hat es keinen dauernden Eingang gefunden.

Verdampfung in Überdruckanlagen („Druckverdampfung"). In den letzten Jahren hat sich diese Art der Verdampfung (Bd. I, 24, 26) in der Zuckerindustrie

vielfach Eingang verschafft und findet heute wohl keinen Gegner mehr. Sie arbeitet weit wirtschaftlicher als die Verdampfung mit Unterdruck oder mit Luftleere, um den in der Industrie gebräuchlicheren Ausdruck anzuführen. Dies wird durch folgende Überlegung verständlich. Bei der gewöhnlichen Verdampfung gehen je nach den Arbeitsbedingungen etwa 9,5—10,5 *kg* Brüdendämpfe (auch mehr oder weniger) auf 100 *kg* Rüben fast unausgenutzt — mit Ausnahme jenes Anteiles, der zur teilweisen Vorwärmung des Rohsaftes verwendet wird — zum Kondensator, wo sie niedergeschlagen werden und als Wasser im Fallwasser des Kondensators erscheinen. Sie sind für die Zuckerfabrikation deshalb ohne besonderen Wert, weil sie nur etwa 40—60° haben, zu irgend einer Vorwärmung also nicht herangezogen werden können. Würden sie aber über 100° haben, so könnten sie natürlich leicht zum Vorwärmen oder zum Verkochen dienen. Das bedingt allerdings, daß im letzten Körper der Verdampfstation Überdruck herrscht, was konstruktiv natürlich möglich ist. Es wird nur notwendig, zur Erzielung des notwendigen Wärmegefälles (Bd. I, 15, 16) die Temperatur im I. Verdampfkörper im Saftraume und damit auch im Heizraume entsprechend zu erhöhen, auf ungefähr 118—120° bzw. auf 120—125°. Diesen Bestrebungen kamen die Fortschritte des Maschinenbaues und des Kesselbaues entgegen, deren sich auch die Zuckerindustrie bedient (Dampfturbine, Elektrifizierung, Zentralisation, Hochdruckmaschinen und -kessel). Diese führten dazu, daß der Gegendruck an den Betriebsmaschinen auf 1,75—2,5 *atü* (t = 115—130°) erhöht werden konnte oder mußte. Das ist der ideale Heizdampf für die Druckverdampfung, die also den neueren Bestrebungen in der Zuckerindustrie an dieser Stelle entgegen kam. Es gibt aber auch Druckverdampfungen, die nur mit 1 *atü* arbeiten.

Die Vorteile der Druckverdampfung sind:

1. Gewinn des früher (nutzlos) kondensierten Anteiles der Brüdendämpfe von rund 10% des Rübengewichtes zu Anwärme- und Verkochzwecken. Letzteres bedingt allerdings eine restlose Verwendung der gesamten Brüdendämpfe, um Störungen in der Verdampfung zu vermeiden. Bei der Unterdruckverdampfung war dies zwar nicht so wichtig, weil der Überschuß zum Kondensator ging, er entzog sich aber der Messung und verminderte die Wirtschaftlichkeit der Arbeit. Die Verkochstation muß also auf die Druckverdampfung gewissermaßen gut abgestimmt sein.
2. Entfall von Kondensator und Luftpumpe, Verminderung des Wasserbedarfes der Zuckerfabrik und damit Entlastung der Wasserpumpen, was Ersparnisse an mechanischer Arbeit bedeutet.
3. Das Speisewasser für die Dampfkessel, das Kondensat des Heizdampfes, ist etwa 115—125°, also heißer als das der gewöhnlichen Verdampfung. Das Kesselhaus arbeitet demnach wirtschaftlicher, man verbraucht weniger Kohlen.
4. Der Gesamtdampfverbrauch der Zuckerfabrik mit Druckverdampfung ist viel geringer; es werden sogar Zahlen unter 40% erreicht (s. S. 820).
5. Der Betrieb der Druckverdampfung (Wartung) ist einfacher.
6. Die Anlage kommt billiger, weil sie aus weniger Körpern besteht, auch wenn die Heizfläche größer ist.
7. Man erspart Heizfläche im Kesselhaus; bei Neuanlagen genügt ein kleineres Kesselhaus, nach Rekonstruktion einer veralteten Anlage können bei gleichbleibender Kesselheizfläche mehr Rüben verarbeitet werden.

Eine Druckverdampfung besteht aus 2 oder 3—4 stehenden ROBERT-Körpern, ungefähr nach Abb. 36, Bd. I. Die allgemeinen Forderungen an die Bauart der Verdampfer (Bd. I, 31, 32) müssen bei der Druckverdampfung noch peinlicher erfüllt werden als bei der Verdampfung mit Luftleere. Insbesondere ist die Forderung nach schneller Bewegung des Saftes an der Heizfläche sehr wichtig, weil nur so die Nachdunkelung der Säfte während der Verdampfung hintangehalten werden kann. Die heutigen Verdampfer sind nach Art der Schnellstromvorwärmer gebaut, so daß die Säfte schnell zirkulieren können. Es muß immer genügend Dünnsaft vorhanden sein; der Dicksaft muß aber auch regelmäßig der Verdampfung entnommen werden.

Eine Druckverdampfung (Abb. 276) besteht für gemischte Betriebe aus 2, für Rohzuckerfabriken aus 3 Körpern. In manchen Fällen kommt noch ein Konzentrator oder Nachverdampfer zur Aufstellung. Dieser arbeitet unter Luftleere, dient als Puffer, als Ausgleicher zwischen Verdampfung und Verkochung und verdampft den

Dicksaft noch weiter bei Temperaturen unter 100°, so daß dann der Dicksaft absolut (wenn er in die Einziehreserve gelangt) nicht nachdunkelt. Organisch gehört der Konzentrator zur Verkochstation.

Bei 3-Körper-Druckverdampfung herrschen etwa folgende Temperaturen in den einzelnen Körpern (in verschiedenen Anlagen der Praxis):

Temperatur des Heizdampfes des I. Körpers . . .	122,6°	123°	124°	
„ „ Saftraumes des I. „ . . .	117,7°	118°	119°	126,7°
„ „ „ „ II. „ . . .	111,6°	112°	109°	116,3°
„ „ „ „ III. „ . . .	103,0°	106°	103°	104,2°
Temperatur im Konzentrator . . .	81,4°	85°	92°	
Temperatur in der Verkochstation . . .	71,3°			

Die Druckverdampfung hat sich trotz anfänglicher Bedenken — besonders die Nachdunkelung der Säfte wurde befürchtet — verhältnismäßig rasch in der Zuckerindustrie eingeführt und deren Wirtschaftlichkeit gehoben. Auf S. 820 ersieht man ihren Einfluß auf die Gestehungskosten in einer rekonstruierten Zuckerfabrik.

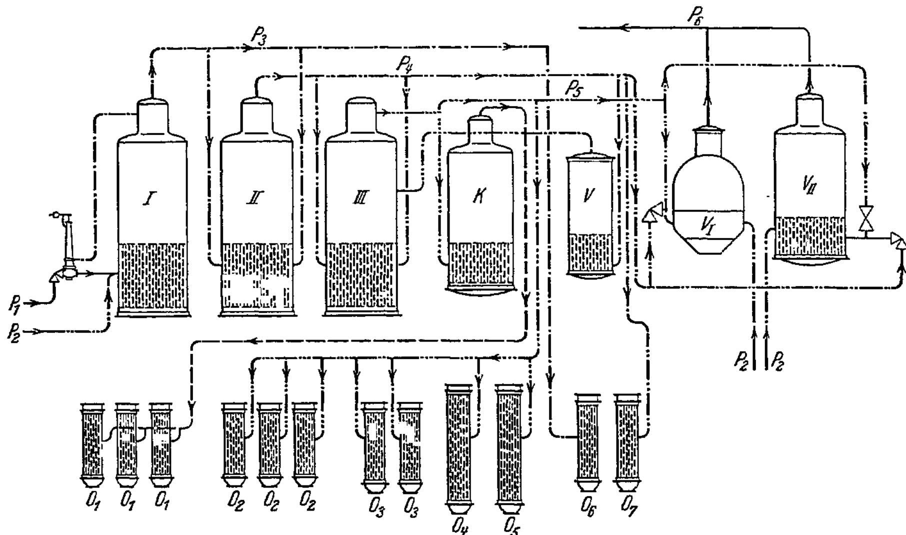


Abb. 276. Schema der Dampfverteilung bei der Druckverdampfstation.

I, II, III Verdampfkörper; *K* Konzentrator; *v* Auskocher; V_I I-Produkt-Vakuum; V_{II} Nachproduktvakuum. Vorwärmer: O_1 und O_2 für Rohsaft I. und II., O_3 für Schlammsaft, O_4 nach der II. Saturation, O_5 vor dem Auskocher, O_6 und O_7 für Dünnsaft I und II. Dampf; P_1 Frischdampf, P_2 Rückdampf, P_3, P_4, P_5 Brüdendampf I, II, III; P_6 zur barometrischen Kondensation.

Abb. 277 stellt eine schematische Zeichnung der Verarbeitung vom Rohsaft bis zum Dicksaft nach H. CLAASSEN (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1921,** 47) dar.

Man sieht, wie der geschiedene Rohsaft aus dem Mischwerk (Rührwerk) mittels Pumpe durch einen Vorwärmer in die ersten Saturateure und aus diesen der fertig saturierte Schlammsaft durch eine Pumpe in die ersten Filterpressen gedrückt wird. Der filtrierte Saft fließt noch über ein mechanisches Filter in eine Reserve und wird aus dieser durch eine Pumpe und Vorwärmer in die zweite Saturation gedrückt, die stetig arbeitet. Wie bei der ersten Saturation gelangt der Saft über Schlammpressen, Reserve und Vorwärmer (Aufkocher) in die Vierkörperverdampfung und verläßt diese als Dicksaft. Durch Pumpe und Vorwärmer gelangt er zur Dicksaftsaturation mit SO_2 und geht hernach über Sandfilter zum Verkochen.

Chemische Vorgänge bei der Verdampfung des Dünnsaftes.

Die Verdampfung des Dünnsaftes ist ein physikalischer Vorgang; doch ist er von mannigfachen chemischen Prozessen begleitet. Die letzteren resultieren teils aus chemischer Einwirkung auf den Dünnsaft, wodurch Umsetzungen stattfinden, teils sind sie eine Folge seiner immer größer werdenden Konzentration mit den damit veränderten Löslichkeitsverhältnissen. Zur ersten Art von chemischen

Vorgängen gehört die als Rückgang der Alkalität bezeichnete Erscheinung und die Zufärbung der Säfte, zur letzteren die Ausscheidung von Niederschlägen aus dem Saft.

a) Rückgang der Alkalität. Im Dünnsaft kommen Stickstoffverbindungen vor, die teils aus der Rübe direkt stammen, teils Zersetzungsprodukte von Eiweißkörpern sind: lösliche Eiweißkörper und ihre Abbauprodukte, Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Glutamin; da der Saft kalkalkalisch ist und während der Verdampfung längere Zeit bei höherer Temperatur verweilt, so ist Gelegenheit geboten, daß sich die bei der Scheidung begonnenen Zersetzungsvorgänge der Amide durch Einwirkung des Kalkes fortsetzen. Die Amide zerfallen in die entsprechenden Säuren und freies Ammoniak; die Säuren werden durch Kalk und Alkalien gebunden, das Ammoniak entweicht. Infolge der Neutralisierung der Säuren, z. B. Asparagin-, Glutaminsäure, durch freie oder kohlensaure Alkalien und Erden — welche die Alkalität mitbedingen — geht diese natürlich zurück. Die erste Hälfte des Amidstickstoffs geht schon in der Scheidung, die zweite Hälfte geht in der Verdampfstation weg. Je sorgfältiger und energischer die Scheidung durchgeführt wurde, desto weniger können sich diese Prozesse bei der Verdampfung abspielen.

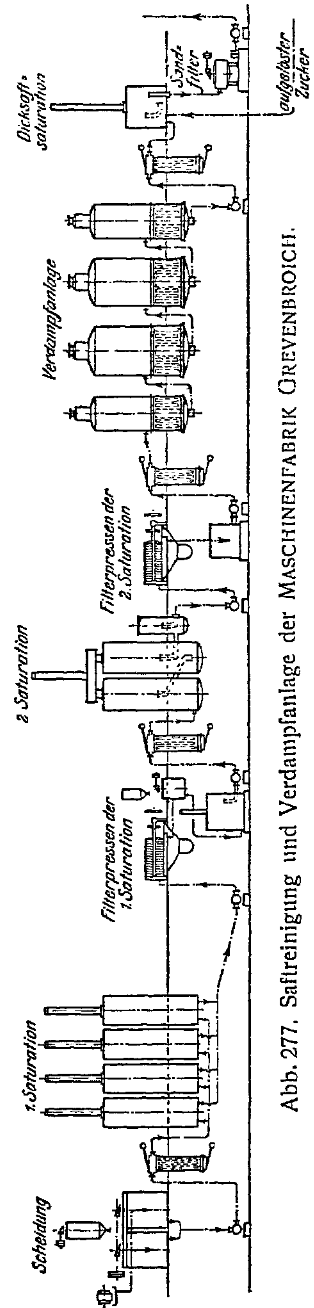


Abb. 277. Saftreinigung und Verdampfanlage der Maschinenfabrik Grevenbroich.

Auch selbst Zucker und Invertzucker können Alkalitätsrückgang hervorrufen. Beide liefern nämlich bei Einwirkung von Kalk in der Hitze saure Zersetzungsprodukte, die Alkalien binden und somit die Alkalität vermindern.

Die Überwachung des Verhaltens der Säfte in der Verdampfstation bezüglich ihrer Alkalität ist sehr wichtig (Laboratoriumskontrolle). Sinkt die Alkalität des Dicksaftes zu sehr, so kann bei seinem Verkochen sogar saure Reaktion der Füllmasse auftreten, was zu sauren, nicht haltbaren Rohzuckern und Sirupen führt, die die Nachproduktarbeit erschweren. Deshalb richtet man die Höhe der Alkalität in der letzten Saturation oder ev. Schwefelung der Säfte nach der Höhe der Dicksaftalkalität. Im Verlaufe einer Kampagne muß man oft diese angegebenen Werte ändern, je nachdem sich die Rübe verarbeiten läßt. Wie überhaupt in der Zuckerindustrie die ganze Arbeitsweise von der Beschaffenheit der Rübe diktiert wird.

Beim Verdampfen treten auch Zuckerverluste auf, die umso geringer sind, je schneller man verdampft und je niedriger die Temperaturen sind. Alkalische Säfte werden nicht so leicht zersetzt wie neutrale oder gar saure. Unter sonst gleichen Verhältnissen sind die Zuckerzerstörungen in konzentrierteren Säften größer als in dünneren.

b) Zufärbung der Säfte. Verdünnt man den Mittel- oder Dicksaft mit destilliertem Wasser auf die Konzentration des Dünnsaftes, aus dem beide entstanden sind, so kann man schon mit freiem Auge feststellen, daß diese fast immer und oft beträchtlich dunkler sind als ihr zugehöriger Dünnsaft. Es wurden demnach während der Verdampfung Farbstoffe gebildet oder vorhandene farbige Saftbestandteile zu dunkleren umgebildet. Ohne das Wesen all dieser verwickelten Vorgänge voll zu erfassen, bezeichnet man sie als Karamelisation der Säfte; doch kommt eine solche nur teilweise in Betracht. So wie die Farbstoffe der Rübe noch nicht genügend erkannt sind, so gilt das gleiche noch mehr von den Prozessen der Zufärbung. Erst seit Einführung der Druckverdampfung, bei der man besonders solche Zufärbung fürchtete, studierte man diese Erscheinungen näher, und besonders seit

der gesteigerten und verbreiterten Erzeugung von Weißzucker schon in den Rohzuckerfabriken sucht man diese Erscheinung gründlich zu bekämpfen: geringere Temperatur in der Diffusion, gründliche Vorscheidung und gründliche Saftreinigung mit genügenden Kalkmengen, Nachsaturationen, Schwefelung der Säfte, gründliche Filtration und schnelles Verdampfen helfen meist gegen die Zufärbung der Säfte. Häufig werden jetzt solche Säfte mit Aktivkohlen entfärbt (s. S. 823).

c) Ausscheidung von Niederschlägen. Es ist bereits bekannt, daß die Säuren des Rübensaftes sowie jene Säuren, welche in der Scheidung erst entstehen, teilweise in dem Saft als Calciumsalze in Lösung gehen können, selbst wenn diese sonst im Wasser unlöslich sind. Hierher gehören: Oxal-, Äpfel-, Citronen-, Wein-, Glutar-, Malon-, Akonit-, Tricarballyl-, Oxycitronen- u. a. organische Säuren, ferner auch anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, schweflige Säure, Kohlensäure u. a. Säuren bzw. deren Calciumsalze. Die Calciumsalze der genannten Säuren zeigen teils übereinstimmende, teils verschiedene Löslichkeit in Zuckersäften, die beim Verdampfen ihre Konzentration und Alkalität ändern. Auf dieser Änderung beruhen die zu besprechenden Ausscheidungen. Die Löslichkeit des Calciumsalzes der Oxalsäure nimmt z. B. mit steigendem Zuckergehalt ab. Es ist also bei der Verdampfung des Dünnsaftes zum Dicksaft die Bedingung für seine Ausscheidung gegeben. Was für die Oxalsäure gilt, gilt auch für die anderen genannten Säuren: mit fortschreitender Konzentration des Saftes fallen ihre Calciumsalze aus und bedecken mehr oder weniger fest die Heizröhren und Innenwandungen der Verdampfapparate. Natürlich haben die letzten Körper (dritter und vierter) mehr Steinabsatz als die ersten Verdampfkörper; doch lassen sich gesetzmäßige Angaben nicht machen. Die Menge des Steinabsatzes in den einzelnen Körpern ist sehr verschieden. Da neben den chemischen Ausscheidungen auch solche mechanischer Art vorkommen (Suspension in Säften), so leuchtet der Vorteil einer gründlichen mechanischen Filtration der Säfte vor dem Verdampfen ein.

Die Ausscheidungen aus den Säften setzen sich an den Heizröhren der Verdampfapparate als meistens sehr feste, harte Kruste an, die, allmählich stärker werdend, schließlich die Leistungsfähigkeit der Verdampfkörper vermindert, was sich im Vorderbetrieb durch verminderte Rübenverarbeitung bemerkbar macht. Dann ist der Augenblick zur Reinigung der Verdampfapparate gekommen.

Infolge der Beschaffenheit der Ausscheidungen, des Zeitmangels während der Kampagne, der schweren Durchführbarkeit u. s. w. muß man von einer mechanischen Reinigung absehen und gleich zur chemischen greifen. Erst nach der Kampagne werden beide Reinigungsarbeiten gleichzeitig angewendet.

Die allgemein angewendeten Mittel zur chemischen Reinigung der Verdampfapparate sind Soda im Verein mit Salzsäure. Erstere wandelt die im Steinabsatz befindlichen organisch sauren Calciumsalze, ferner die Sulfate und Sulfite u. s. w. in Carbonate um, wobei sich die betreffenden Natriumsalze bilden. Dann erst kann die verdünnte Salzsäure lösend auf die so vorbehandelte Kruste wirken. Nach dem „Auskochen“ ist der Steinansatz weniger hart und hat eine rauhe Oberfläche. Eine völlige Beseitigung des Steines ist nicht möglich. Trotzdem zeigt sich sofort nach dem Auskochen eine ganz bedeutende Verbesserung der Verdampfung und ein flotter Betrieb. Die rauhe Oberflächenbeschaffenheit des zurückbleibenden Steinansatzes wirkt aus physikalischen Gründen besser als die glatte metallische. Natürlich darf die Schicht nicht zu dick werden ($^1/_2-1$ *mm*).

Die für die Reinigung der Verdampfapparate in Betracht kommenden Soda- und Salzsäurelösungen haben meist folgende Konzentrationen:

1. Körper:	Sodalösung	$^1/_2-1\%$	Na_2CO_3	Salzsäure $^1/_4\%$	HCl
2. „	„	1%	„	„ $^1/_3\%$	„
3. „	„	$1^1/_2-2^1/_2\%$	„	„ $^3/_4-1\%$	„

Bei der gewählten Konzentration der Salzsäure gehen die sonst in dieser Säure löslichen Sulfite, Sulfate, Phosphate und Oxalate nicht in Lösung. Mit Rücksicht auf die Erhaltung der Apparate soll die Konzentration der Säure nicht über 1% HCl gehen.

In Ländern mit Sonntagsruhe für die Zuckerindustrie kann die Reinigung jede Woche erfolgen, soll aber bei guter Arbeit nicht notwendig sein.

Ergebnis der Verdampfung. Der Dünnsaft wird in der Verdampfstation zum Mittelsaft und dieser im letzten Körper zum Dicksaft. In vielen Fabriken wird der Mittelsaft aus dem vorletzten Körper abgezogen und filtriert oder auch saturiert und filtriert. Die Saturation kann sowohl mit Kohlendioxyd als auch mit Schwefeldioxyd durchgeführt werden. Häufiger ist die bloße Filtration über irgend eine mechanische Filterart; so werden manche Inkrustationen und Suspensionen

vom letzten Körper ferngehalten. Der Mittelsaft hat 30—35° Bx; seine Reinheit ist die des Dicksaftes.

Aus dem letzten Körper der Verdampfstation wird der **Dicksaft** abgepumpt. Dies muß unter bestimmten Bedingungen geschehen, da im letzten Körper „Luftleere", d. h. ein Vakuum, besteht. Es gibt verschiedene Konstruktionen hierfür. Die Pumpe drückt den Dicksaft in die Dicksaftreserven, aus denen er über mechanische Filter läuft. Völlige Klarheit soll angestrebt werden. Der Dicksaft ist eine schwere, dunkelgelbe oder hellbraune Flüssigkeit mit einer scheinbaren Trockensubstanz von 60—65° Bx und einer Reinheit, die ungefähr der des zugehörigen Dünnsaftes entspricht. 100 *kg* Rüben ergeben ungefähr 25—30 *kg*, auch mehr Dicksaft, je nach dessen Dichte. Über eine ev. Entfärbung mit Aktivkohlen s. S. 826.

II. Verkochen des Dicksaftes auf Füllmasse.

Der Dicksaft muß weiter eingedampft, „verkocht" werden, um endlich den Zucker als Krystall ausfallen zu lassen. Es handelt sich hier um „Krystallisation durch Austreiben des Lösungsmittels" (Kornkochen), wie im Bd. **VI**, 821, geschildert.

Berechnung der zu verkochenden Wassermengen auf 100 *kg* Rüben.

Bei den auf S. 801 angeführten Arbeitsbedingungen erhält man 129 *kg* Dünnsaft von 13° Bx; da rund 100 *kg* Wasser zu verdampfen sind, erhält man 29 *kg* Dicksaft von 60° Bx (auf 100 *kg* Rüben). Angenommen, die Füllmasse wird auf 94° Bx eingekocht, so ist nach Formel auf S. 801 Wasser zu verkochen $W = 29\left(1 - \frac{60}{94}\right) = 10{,}50$ *kg*. Das heißt, für 100 *kg* Rüben sind rund 10,5 *kg* Wasser zu verkochen, um aus einem 60grädigen Dicksaft Füllmasse mit 94° Bx zu erhalten. Je nach den Arbeitsbedingungen der Fabrik kann dies auch mehr oder weniger sein.

Das „Verkochen" des Dicksaftes zur Füllmasse ist, physikalisch betrachtet, dasselbe wie das Verdampfen des Dünnsaftes zum Dicksaft. Es geschieht daher nach denselben Prinzipien und in ähnlich gebauten Apparaten, wie schon bei der Verdampfung beschrieben wurde. Bd. **I**, 19, Abb. 35 zeigt einen stehenden Vakuumapparat, die Anordnung der Heizschlangen und auch deutlich das Ablaßventil für die Füllmasse. In diesen Vakuumapparaten sind rund 10 *kg* Wasser für 100 *kg* Rüben zu verdampfen. Die Apparate sind im Prinzip Verdampfkörper, die mit simple effet, d. h. mit nur einfacher Ausnutzung des Heizdampfes, arbeiten. Die entwickelten Brüdendämpfe gehen direkt zur Kondensation. In ihrer Inneneinrichtung gibt es sehr verschieden gebaute Kochapparate, die alle das gleiche Ziel: gute Ausnutzung der Heizdämpfe, schnelles Verkochen und Ablassen der fertigen Füllmasse, erreichen.

Das Verkochen des Dicksaftes kann man in 4 Phasen einteilen; daran schließt sich das Ablassen: 1. Verkochen des Dicksaftes, 2. Kornkochen, 3. Auskochen, 4. Austrocknen (Fertigkochen), 5. Ablassen.

Verkochen. Ist in den Dicksaft- (Einzieh-) Reserven genug Dicksaft angesammelt, so kann mit dem Kochen eines Sudes begonnen werden. Im Kochapparat wird durch Verbindung mit dem Kondensator Luftleere erzeugt, und diese saugt den Dicksaft an. Durch Öffnen des Dampfventils strömt der Heizdampf in die Dampfkammer, erwärmt den eingezogenen Dicksaft und bringt das Wasser zum Verdampfen. Das Verkochen beginnt. Der Dicksaft wirft Wellen, schäumt und ist in voller Bewegung; in dem Maße, wie er konzentrierter wird, wird er träger, die Wellen runder — der Saft wird übersättigt. Noch wird Dicksaft nachgezogen und weiter verkocht (**Fadenprobe**). Die Art des Nachziehens (wenig oder viel, langsam oder rasch) wird bedingt durch die zu erzeugende Ware. Nur eine übersättigte Lösung kann Zucker zum Auskrystallisieren bringen. Wird eine gesättigte Zuckerlösung bei ihrer Sättigungstemperatur eingedampft, so scheidet sie nicht gleich Zucker aus, sondern hält ihn noch im gelösten Zustande zurück; sie wird übersättigt. Je reiner eine solche Lösung ist, desto schneller scheidet sich der Zucker aus. Umgekehrt, je unreiner die Lösungen sind, desto langsamer geben sie trotz

Übersättigung ihren Zucker ab, und desto größer muß die Übersättigung sein, damit Krystallisation eintritt.

Dies führte CLAASSEN zum Begriff des Übersättigungskoeffizienten, $c = \frac{z'}{z}$, worin z die Menge Zucker ist, welche bei einer bestimmten Temperatur in einer gesättigten Zuckerlösung auf 1 Tl. Wasser gelöst, und z' die Menge, die bei derselben Temperatur in der gegebenen übersättigten Lösung auf 1 Tl. Wasser gelöst ist. Der Übersättigungskoeffizient gibt also an, wievielmal mehr Zucker auf 1 Tl. Wasser in einer übersättigten Lösung gelöst ist als in einer gesättigten bei gleicher Temperatur. Er ist unabhängig von der Temperatur, aber eine Funktion der Reinheit dieser Lösung. Den Wert z ergibt die Löslichkeitstabelle, und z' findet man durch die Analyse der übersättigten Lösung (für reine Lösungen).

Dieser Koeffizient ist für die Krystallisation von prinzipieller Bedeutung. Während des Verkochens soll er zwischen 1,06—1,18 liegen; 1,20 ist schon bei Erstproduktmassen zu hoch. Erst am Ende der Kochdauer kann die Übersättigung bis 1,30 steigen. In der zweiten Phase, Kornkochen, bemerkt man am Schauglas Zuckerkryställchen von den „Saftspritzern". Die ganze Masse soll ruhig sieden, das trägt zur Ausbildung des Kornes bei; heftiges Sieden ergibt feines Korn.

In der dritten Phase, Auskochen, wird das gebildete Feinkorn durch Dicksaftzuzüge zum Auflösen gebracht und durch Beobachtung von Proben auf Glasplatten der Krystallisationsprozeß verfolgt. Nur die großen Krystalle werden gewünscht; sie sollen hart und derb sein, damit der Muttersirup später leicht abgeschieden werden kann. Mit dem Fortschreiten der Krystallisation sinkt die Reinheit des Dicksaftes bzw. des Muttersirups. Durch Entnahme von Proben erkennt der Kocher am Verhalten der Masse, wann er mit dem Fertigkochen zu beginnen hat. Ist genügend viel Masse im Vakuum, so wird Dicksaft nicht mehr nachgezogen, nur der Sirup weiter entzuckert; seine Reinheit sinkt auf 80%. Weiter geht das Eindicken, bis die Füllmasse die gewünschte Trockensubstanz (Wassergehalt) besitzt. Das Fertigkochen wird langsam durchgeführt und meist zum Schluß noch Grünsirup (s. d.) zugezogen und mitverkocht, wobei etwa vorhandenes Feinkorn aufgelöst wird. Gekocht wird je nach dem Stadium des Sudes mit direktem Dampf, mit Abdampf oder Brüdendampf.

Das Ablassen des Sudes erfolgt, wenn der Sud die richtige Größe und den notwendigen Wassergehalt hat. Alle Ventile werden geschlossen, der Lufthahn geöffnet und dadurch die Luftleere aufgehoben. Das Ablassen des Sudes dauert nach Größe des Sudes, der Ablaßvorrichtung und anderen Umständen $^1/_2$—1^h. Darauf wird der Apparat ausgedämpft, die Ablaßöffnungen gereinigt, der Apparat geschlossen und mit einem neuen Sud begonnen.

Störungen beim Kochen. War die Behandlung der Säfte richtig, so wird auch das Kochen meist glatt verlaufen. Ab und zu kommen jedoch Störungen beim Verkochen vor, öfters bei Verarbeitung alterierter Rüben.

a) Schaumkochen, wildes Kochen. Während beim normalen Verkochen der Saft regelmäßige, große Wellen wirft, entwickelt er beim Schaumkochen große Schaummengen und steigt, kann sogar bis in den Kondensator gelangen. Meist legt sich die Schaumbildung von selbst, wenn die Konzentration steigt; auf die Oberfläche gebrachtes Fett beruhigt das Schäumen, oder man muß die Scheidung und Saturation energischer handhaben (mehr Kalk, höhere Temperatur).

b) Schwer- oder Fettkochen. Bei einer gewissen Konzentration beobachtet der Kocher, daß der Saft sich nicht weiter eindicken läßt, trotz Vermehrung der Dampfzufuhr kälter wird, träge liegt, die Kornbildung sich verspätet u. dgl. An diesem Übel leiden Säfte von zu hoher Alkalität oder solche mit höherem Gehalt an Calciumsalzen. Entkalkung der Säfte mit Soda oder schwefligsaurem Natrium hilft meistens.

Je nach der Größe der Fabrik, Anzahl der Kochapparate haben die einzelnen Sude 300—500 *dz*, die Heizfläche der Apparate 100—200 m^2. Je größer die Heizflächen, desto rationeller kann gekocht werden. Gewöhnlich dauert die Kochdauer 10^h, mit Vorbereitung und Ablassen bis 12^h. Je länger die reine Kochdauer, desto größer die Ausbeute.

Ausbeute an Füllmasse. Zu unterscheiden sind reine Dicksaftfüllmassen von solchen, die mit Grünsirupnachzug gekocht sind (s. S. 814). Wichtig ist die Kenntnis der Menge der erhaltenen Füllmasse (auf Rüben bezogen). Die Menge der reinen

Dicksaftfüllmasse erhält man (für die hier angenommenen Arbeitsverhältnisse) zu 18,5% oder *kg* auf 100 *kg* Rüben, da von der errechneten Dicksaftmenge (29 *kg*) 10,5 *kg* Wasser verkocht wurden.

Zur Berechnung dieser Füllmassemenge gilt die Formel: Füllmasse auf Rübe $= \frac{100\,(Z - v)}{p}$, in der Z = Zuckergehalt der Rübe, v = Verluste an Zucker bis zur Füllmasse, p = Polarisation der Füllmasse bedeutet. Wäre $Z = 16$, $v = 1{,}0\%$ und $p = 87\%$, so erhält man $FM = \frac{100\,(16 - 1)}{87} = 17{,}2\%$ oder *kg* auf Rüben.

Diese Rechnung kompliziert sich, wenn (wie es meistens der Fall ist) der Dicksaft mit Sirupen des Nachbetriebes verkocht wird.

Beim Verkochen treten chemische und mechanische Zuckerverluste auf, ähnlich wie in der Verdampfstation. Letztere werden durch die Saftfänger (wie bei den Verdampfapparaten) vermindert. Auch Undichtheiten oder schadhafte Röhren können Zuckerverluste bedingen.

Beschaffenheit der Füllmasse. Diese stellt im heißen Zustande – wie sie aus dem Kochapparat gelangt – einen schwer beweglichen Krystallbrei, gemischt mit Sirup, dar. Man erkennt deutlich die einzelnen hell- oder dunkelgelben Zuckerkrystalle, eingebettet in den dunkelbraunen Sirup. Gibt man heiße Füllmasse auf ein engmaschiges Sieb, so wird der Sirup langsam mehr oder weniger vollständig abtropfen und die feuchten Rohzuckerkrystalle zurücklassen. Dies war auch früher das Prinzip der Gewinnung des Rohzuckers aus der Füllmasse. Die Füllmasse hat meist einen Wassergehalt von 6%, also 94% Trockensubstanz, und unter bestimmten Bedingungen die gleiche Reinheit wie der Dicksaft, aus dem sie erkocht wurde (Dicksaftfüllmassen). Bei Mitverkochen von Sirupen sinkt die Reinheit entsprechend.

Verarbeitung der Füllmasse auf Rohzucker. Die heutige Gewinnung des Rohzuckers gründet sich nicht mehr auf ein freiwilliges Filtrieren, sondern auf die viel schnellere Absonderung des Sirups durch die Fliehkraft in den Zentrifugen (Schleudern). Aus dem Kochapparat läßt man die Füllmasse in die sog. Refrigeranten (Sudmaischen) ab, die in Bd. **VI**, 828, abgebildet sind.

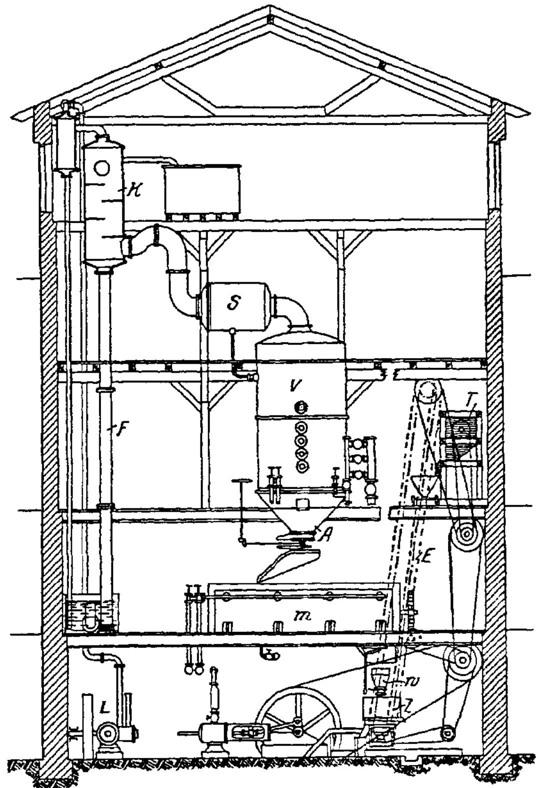


Abb. 278. Durchschnitt durch ein Zuckerhaus. *V* Vakuum; *S* Saftfänger; *K* Kondensator; *m* Sudmaische; *Z* Zentrifugen; *L* Luftpumpe; *F* Fallrohr; *A* Ablaßventil; *T* Trommelsieb; *w* Füllmassenmeßwagen; *E* Elevator.
(F. Hallström, Nienburg a. d. S.)

Die Füllmasse wird stets bei höherer Temperatur abgelassen (75–80°). Manche Fabriken lassen die Füllmassen vor dem Ausschleudern erst abkühlen, um dadurch die Nachkrystallisation zu befördern, andere sind wieder dafür, die Füllmasse im heißen Zustande sofort nach ihrem Ablassen auszuschleudern. Sie verzichten auf die Bildung kleiner Kryställchen oder auf die Vergrößerung des vorhandenen Kornes durch Abkühlung und Rühren, erzielen aber eine bessere Schleuderbarkeit der heißeren Füllmasse, weil der noch warme Muttersirup minder viscos als der erkaltete ist und sich demnach leichter abschleudern läßt.

Behufs Gewinnung des Rohzuckers aus der Füllmasse wird diese mit Sirup gemaischt und – nun beweglicher geworden – durch Ausschleudern in Zucker

und Sirup (Grünsirup) zerlegt. Die Abb. 278 zeigt die Einrichtung der Koch- und Zentrifugenstation.

Oben steht das Vakuum V, in dem die Füllmasse aus dem Dicksaft gekocht wird (man sieht auch den Saftfänger S und den Kondensator K samt Fallrohr F und Wasserreserve). Unten am Kochapparat befindet sich das Ablaßventil für die Füllmasse. Ist der Sud zu Ende gekocht, so wird die Verbindung zum Kondensator gesperrt und durch einen Hahn Luft in den Apparat hereingesogen. Durch das nun geöffnete Ablaßventil fließt die Füllmasse träge in die darunter stehende Sudmaische m. Durch ihre Rührarme wird sie gleichmäßig durchgemischt und je nach der üblichen Arbeitsweise gleich oder später mit dem Maischsirup darin gemaischt, d. h. innig gemischt; sie wird dünnflüssiger und fließt nun leichter in Wägelchen, die auf Schienen unter der Sudmaische – aber über den Zentrifugen – laufen. Diese Wägelchen w werden mittels eines Schiebers in der Sudmaische beim Öffnen immer gleichmäßig gefüllt und in eine gerade leer gewordene Zentrifuge entleert. Von den Zentrifugen stehen immer mehrere nebeneinander in einer Reihe, so daß mit einem Wägelchen, auch Füllmassekutsche genannt, abwechselnd alle Zentrifugen gefüllt werden. In ihnen wird nun die Füllmasse durch Ausschleudern in Rohzucker und Sirup zerlegt. Der Sirup fließt unten durch eine Rinne ab; die Rohzuckerkrystalle werden je nach der Art der Zentrifuge entweder oben herausgenommen und in geeignete Behälter gefüllt, oder sie fallen nach dem Stillstande der Zentrifuge durch geöffnete Bodenöffnungen auf ein Schüttelsieb heraus und werden durch dieses weggeführt (Zentrifugen mit unterer Entleerung). Von hier nimmt der Aufzug E den Rohzucker auf und führt ihn dem rotierenden Sieb T zu, wo der Rohzucker gekühlt und sortiert wird. Insbesondere soll er von den „Knoten“, d. s. Füllmassestückchen oder eng zusammenklebende Zuckerkrystalle, befreit werden (s. auch Abb. 279, links).

Einzelheiten über die Konstruktion der Zentrifugen s. Bd. V, 371, sowie unter Zentrifuge, Bd. X, 577.

Die Arbeit mit den Zentrifugen muß unter gewissen Bedingungen erfolgen, um ein gutes Ergebnis zu gewährleisten.

1. Die Füllmasse soll möglichst gleichmäßig und gut gemaischt sein.

2. Die Füllung der Zentrifugen soll immer gleichmäßig erfolgen; nie soll die Zentrifuge überfüllt werden.

3. Die Zentrifuge muß langsam angelassen werden und am Schluß die Bremse nur allmählich angezogen werden.

4. Die Umdrehungszahl der Zentrifuge muß groß genug sein, um die Füllmasse gut auszuschleudern, darf aber nicht zu groß werden, um die Sicherheit des Betriebes und die der Bedienungsmannschaft nicht zu gefährden. Die Zentrifugen sollen höchstens 1000–1100 Umdrehungen in der Minute machen.

Die Zentrifugen werden meist im Stehen mit der Füllmasse beschickt. Bei gut gekochten Füllmassen schleudert sich der Sirup leicht ab. Ursachen für schlechte Schleuderbarkeit sind: zu stark abgekühlte Füllmassen, viel Feinkorn in den Füllmassen, das die Zentrifugensiebe verlegt, u. a. Je nach der Ursache wird die Zentrifugenarbeit abgeändert werden müssen (z. B. dünner maischen, Dampfeinblasen u. s. w.). Wie weit man schleudern soll, hängt ab von dem Rohzucker, den man erzeugen will: je weiter abgeschleudert wird, desto reineren, trockeneren, höher rendierenden Zucker erhält man.

Die beschriebene Zentrifugenarbeit zerfällt in 3 Perioden: 1. Füllen der Zentrifuge, 2. Schleudern der Füllmasse, 3. Entleeren der Zentrifuge. Beim Entleeren ruht die Zentrifuge vollständig, beim Füllen wird sie von Hand aus langsam gedreht, um die Füllmasse gleichmäßig in der Zentrifuge zu verteilen. Da beide Vorgänge mit Zeitverlust verbunden sind, suchte man schon lange nach kontinuierlichen Zentrifugen, bei denen Füllen, Schleudern und Entleeren während ihres Laufes vor sich gehen. Es gibt mehrere Konstruktionen; doch hat noch keine das Problem restlos gelöst (WESTON, HAMPL, FUCHS). Solche Zentrifugen sind natürlich komplizierter gebaut, verlangen sorgfältigere Aufsicht und Bedienung, sind aber bedeutend leistungsfähiger. Wirklich kontinuierlich, d. h. so, daß die Füllmasse ununterbrochen zufließt und der Rohzucker ebenso ununterbrochen entnommen wird, arbeitet eigentlich noch keine Zentrifuge.

Die Menge des erschleuderten Rohzuckers, bezogen auf 100 Tl. Füllmasse, nennt man Ausbeute. Wenn man es auch in der Hand hat, die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen zu beeinflussen, so ist die erzielte Ausbeute doch immer abhängig von der Beschaffenheit des erzielten Zuckers und der des abgeschleuderten Sirups. Ausbeute, Zucker und Sirup stehen miteinander in gesetzmäßigem Zusammenhange und lassen sich daher in eine mathematische Formel bringen. Zu diesem Zweck gibt es verschiedene Ausbeuteformeln.

Eine einfache ist die von HULLA-SUCHOMEL, nach welcher gilt:

$$\text{Ausbeute \% auf Füllmasse} = 100\,\frac{F_t\,(F_q - S_q)}{Z_t\,(Z_q - S_q)}$$

t = Trockensubstanz; q = Reinheitsquotient von F = Füllmasse, Z = Zucker, S = Sirup.

Hatte die Füllmasse z. B. folgende Zusammensetzung: 94,0% Trockensubstanz und Reinheit 92,13, war der Quotient des Sirups 73%, der Quotient des Zuckers 97% und dessen Trockensubstanz 98,2% (Wasser 1,8%), so erhält man nach Einsetzung dieser analytisch ermittelten Werte in obige Formel eine Ausbeute an Rohzucker von 74% der Füllmasse. Diese Zahl gilt auch als annähernder Durchschnitt.

Allgemein gilt: Bei gleicher Sirupreinheit steigt die Ausbeute mit der Reinheit der Füllmasse, bei gleicher Füllmasse fällt die Ausbeute mit steigender Reinheit des Grünsirups.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohzuckers. Der aus der Zentrifuge kommende Rohzucker besteht aus fast reinen Zuckerkrystallen, die von einer dünnen Schicht zäh anhaftenden, gelb bis braun gefärbten Sirups eingeschlossen sind. Die Sirupschicht läßt sich durch die intensivste Schleuderung nicht entfernen; sie haftet infolge von Adhäsion an den Krystallen. Die Farbe des Rohzuckers setzt sich zusammen aus der Farbe der Zuckerkrystalle und der Farbe des anhaftenden Sirups. Auf die Farbe des Rohzuckers hat die Art der Rübenverarbeitung einen großen Einfluß; eine gut geleitete Reinigung der Säfte ist die erste Bedingung für eine lichte Farbe. Für die Raffination kommt mehr die Farbe der Zuckerkrystalle als die des Sirups in Betracht. Bei dunkleren Zuckern kann die Farbe der Zuckerkrystalle oft eine lichtere sein als bei hellen. Im ersten Fall war der anhaftende Sirup nur dunkler gefärbt, im zweiten Fall verdeckte die lichtere Sirupfarbe die etwas dunklere Farbe der Krystalle. Spielt sie ins Gelbliche, so wird sie leicht im Raffinationsprozeß entfernt und schadet nicht weiter. Gefährlich ist ein grauer Stich der Krystalle. Die Farbe des Rohzuckers hängt auch von den in der Verdampfung herrschenden Verhältnissen ab. Die Höhe der Temperatur in den einzelnen Körpern, die Konzentration des Saftes, die Größe seiner Alkalität u. a. sind Faktoren, von denen die Zersetzungsprodukte und mithin die Farbe des Rohzuckers abhängen.

Die chemische Zusammensetzung des Rohzuckers (erstes Produkt) geht aus nebenstehenden Analysen verschiedener Erzeugnisse hervor:

Polarisation	Wasser	Asche	Organ. Nichtzucker	Rendement
95,85	1,51	0,97	1,67	91,00
96,15	1,01	0,89	1,95	91,70
95,10	2,04	1,13	1,73	89,45
95,60	1,50	1,16	1,74	89,8
95,85	1,24	1,17	1,74	90,0

Eine wichtige Eigenschaft des Rohzuckers ist seine Lagerfestigkeit, da er oft jahrelang in Magazinen aufgestapelt wird. Hier liegt er entweder in Haufen oder gesackt. Er muß trocken und kühl gelagert werden; ist er alkalisch — und das ist jeder normale Rohzucker —, so hält er sich sehr gut und ist auch nach langer Lagerung gut verarbeitungsfähig. War er jedoch neutral oder gar (noch so schwach) sauer, so verändert sich seine Beschaffenheit: er enthält dann mehr oder weniger Invertzucker und läßt sich nur schwer raffinieren.

Jedenfalls muß er vor dem Einlagern gekühlt werden, wofür es verschiedene Vorrichtungen gibt (Bd. **VI**, 837).

Bewertung des Rohzuckers. Vor der Entdeckung der Polarisation wurde der Rohzucker nach seiner Farbe, nach der Beschaffenheit des Kornes und nach seinem Wassergehalt bewertet. Nachdem später in der Polarisation ein Mittel gefunden war, den Zuckergehalt in den einzelnen Produkten leicht zu bestimmen, wurde sie für die Bewertung des Rohzuckers herangezogen. Später wurde die Menge der Nichtzuckerstoffe berücksichtigt und besonders auch auf etwa vorhandenen Invertzucker und Raffinose das Augenmerk gerichtet.

Gegenwärtig wird der Rohzucker nach dem Rendement gehandelt. Das ist seine Polarisation, vermindert um seinen 5fachen Aschengehalt. Diese Bewertung, von EMILE MONNIER eingeführt, berücksichtigt demnach nur die anorganischen Nichtzuckerstoffe. Der Koeffizient 5 wurde empirisch in der Raffinerie SAY aus einer großen Anzahl vergleichender Analysen gefunden (1863). MONNIER fand bei seinen Untersuchungen in der Melasse gewöhnlich auf 10 Tl. Asche 50 Tl. Zucker; da also 1 Tl. der ersteren 5 Tl. Zucker in Lösung hält und so in die Melasse führt, glaubte er, durch 5maligen Abzug der Asche von der Polarisation des Zuckers der Melassebildung Rechnung zu tragen. Über England kam das Rendement nach Deutschland, wo es SOSTMANN im Jahre 1866 einführte. Es sei nur erwähnt, daß man wohl bald erkannte, daß dieses Rendement nicht den Wert des Rohzuckers zum Ausdruck bringt. Jedoch trotz vieler Vorschläge und anderer Bewertungsmethoden ist es bis heute das für den Handel einzig maßgebende geblieben. Das Rendement bestimmt wohl den Handelswert, nicht aber den Fabrikationswert eines Rohzuckers. Letzterer drückt sich besonders in seiner

Affinierbarkeit aus und wird vornehmlich durch physikalische Eigenschaften (Größe, Form und Härte, Glanz und Farbe der Krystalle) bedingt. Ferner verlangt man von einem guten Rohzucker wenig anhaftenden Sirup; auch soll dieser frei von ausgeschiedenen Kryställchen und nicht zähflüssig sein.

Infolgedessen gibt es auch andere Bewertungsmethoden – physikalische –, die im Prinzip auf dem Abwaschen des Sirups vom Zuckerkorn bestehen. Mit Lösungsmitteln für den Sirup (Verdrängungsflüssigkeit), die aber, weil selbst gesättigte Zuckerlösungen, Zucker nicht auflösen, wird durch systematische Wäsche der Krystall gut abgewaschen, vom Sirup befreit und der reine Krystall bewertet.

Auch in kleinen Laboratoriumszentrifugen kann Rohzucker zur Bewertung unter bestimmten Bedingungen ausgedeckt werden (Holland, Deutschland).

Gewinnung des Nachproduktzuckers. Der vom Rohzucker in der Zentrifuge ablaufende Sirup heißt Grünsirup und hat ungefähr 77–82° Bx, eine Reinheit von 73–75% und mehr und einen Zuckergehalt von ungefähr 60%. Dieser Zucker (2,5% vom Rübengewicht) muß natürlich gewonnen werden. Während aber der reine Dicksaft ohne weiteres im Vakuum auf Füllmasse verkocht und diese alsbald auf Rohzucker geschleudert werden kann, kann dies mit diesem Grünsirup bzw. mit der aus ihm erkochten Nachproduktfüllmasse infolge seiner geringeren Reinheit oder, anders gesagt, infolge der Anhäufung der krystallisationhindernden Nichtzuckerstoffe nicht ohne weiteres geschehen.

Der Sirup wird meist zuerst filtriert und nun im Nachproduktvakuum auf Füllmasse verkocht. Das ist prinzipiell nichts anderes, als schon S. 809 besprochen. Da man durchschnittlich 70–75% Erstprodukt aus der Füllmasse erhält, resultieren 30–25% Grünsirup auf Füllmasse. Ein Teil davon geht meist in den Dicksaftkocher, wo man den Zucker als „Erstprodukt" gewinnt, der größere Teil wird im Nachproduktverfahren verarbeitet. Er wird – wie erwähnt – in Sirupvakuen (Nachproduktapparaten) auf Nachproduktfüllmasse verkocht. Die Apparate sind fast identisch mit den Rohzuckervakuen, nur haben sie meist eigene Vorrichtungen, wie Rührwerke u. dgl., um die Zirkulation der Massen zu erhöhen. Das Kochen eines Sudes dauert ungefähr 24^h und verläuft im großen und ganzen wie das der Erstproduktfüllmasse. Geheizt wird mit Brüdendämpfen aus dem ersten und zweiten Körper der Verdampfstation.

Die Nachproduktfüllmasse ist immer dunkler als die Erstproduktfüllmasse; sie ist eine dunkelbraune bis schwarzbraune, im heißen Zustande schwer bewegliche Masse, in der die Zuckerkrystalle nicht so gut ausgebildet sind wie in der Erstproduktfüllmasse: sie sind kleiner und dunkler. Der Sirup ist ebenfalls dunkler und viscoser als der der Erstproduktfüllmasse. Ihre Zusammensetzung ist ungefähr: 92° Bx, 69% Zucker, 75% Reinheit (und mehr), 8% Wasser.

Sie kann infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit nicht so bald ausgeschleudert werden wie die Erstproduktfüllmasse. Man muß darauf sehen, daß die kleinen Zuckerkrystalle wachsen; dann wird der Zucker nicht nur wertvoller, sondern die Schleuderbarkeit der Füllmasse erst möglich. Das kleine Korn (Schmiere) würde sonst die Öffnungen der Zentrifugensiebe verstopfen. Die Füllmasse wird also zuerst in die Sudmaischen (Krystallisatoren) abgelassen und hier durch mehrere Tage gerührt. Es wird sonach hier eine „Krystallisation in Bewegung" vor sich gehen, die im Bd. **VI**, 827, ausführlich erörtert ist. Hier nur einige Ergänzungen, die die Zuckerindustrie direkt betreffen.

Die Füllmassen werden mit 85–90° abgelassen; dann sinkt ihre Temperatur langsam innerhalb von 3–4 Tagen auf ungefähr 40°. Durch Zusatz berechneter Mengen von Wasser oder Melasse wird die Übersättigung so geregelt, daß für die Krystallisation günstigste Bedingungen herrschen. Durch die Krystallisation des Zuckers wächst der Gehalt an Krystallen und sinkt der Gehalt an Sirup. Bei 80° ist der Krystallgehalt etwa 22%, 70° 26%, 60° 32%, 45–35° 36%. Deutlich zeigt sich die Vermehrung der Krystalle durch die Krystallisation in der Sudmaische. Die Entzuckerung des Sirups zeigt sich auch an der fortschreitenden Verminderung seiner Reinheit von etwa 66% auf 60%. Krustenbildungen nach Bd. **VI**, 831 treten auch in der Zuckerindustrie störend auf. Nach 3–4 Tagen ist die Füllmasse

gewöhnlich reif zum Schleudern. Durch den Zusatz von Wasser oder Melasse hat sie trotz Abkühlung einen schleuderfähigen Zustand erreicht und wird nun ähnlich der Erstproduktfüllmasse durch Füllmassekutschen (Wägelchen) oder Rinnen mit Schnecken in die Nachproduktzentrifugen gefüllt. Diese sind genau so konstruiert, wie schon S. 812 geschildert. Das Schleudern geht meist gut von statten; doch treten hier häufiger Störungen als beim Schleudern von Erstprodukt (Feinkorn, kalte Füllmasse) auf. In der Zentrifuge wird die Füllmasse in Rohzucker (Nachprodukt) und einen Sirup zerlegt. Der Rohzucker ist von minderer Beschaffenheit als der Erstproduktzucker. Er hat kleineres Korn, viel dunklere Farbe und eine ungünstigere chemische Zusammensetzung als Erstprodukt, wie nebenstehende Angaben zeigen.

Wasser	Polarisation	Asche	Org. Nichtzucker	Gesamt-Nichtzucker	Rendement
2,48	92,45	1,82	3,25	5,07	88,36
2,56	93,65	1,54	2,25	3,79	85,95
3,75	88,85	2,58	4,81	7,39	75,95
3,87	89,15	2,46	4,52	6,98	76 85
3,12	91,40	2,10	3,37	5,47	80,78

Außer dem beschriebenen Verfahren nach WULFF-BOCK und CLAASSEN gibt es noch verschiedene andere, die alle das gleiche Ziel anstreben: rasche Zerlegung der Nachproduktfüllmasse in Zucker und Sirup (Melasse).

FUCHS kocht in einer eigenen Sudmaische, die eine Kombination von Vakuum (Sirupkocher) und Krystallisator ist. MARANZ-MÜLLER arbeiten mit einem Kochvakuum mit Heizkörpern und einem damit verbundenen Krystallisationsvakuum ohne Heizvorrichtung. FÖLSCHE trachtet, den Kochprozeß soviel als möglich abzukürzen, FREITAG baute ein mit Rührwerken versehenes Nachproduktvakuum u. s. w.

Die Nachproduktenarbeit muß im Laboratorium gut kontrolliert werden, da nach den Analysen der Füllmassen und der Muttersirupe die Krystallisation in den verschiedenen Krystallisatoren geleitet wird. Außer dem Nachproduktzucker erhält man beim Schleudern wieder einen Sirup, der jedoch noch minderwertiger, unreiner ist als der Grünsirup des Erstproduktes. Er hat etwa 80° Bx, eine Reinheit von ungefähr 63, unter Umständen darüber oder darunter; der Zuckergehalt dieses Sirups ist ungefähr 50%. Natürlich sollte auch dieser Zucker gewonnen werden; aber seine Gewinnung könnte größere Kosten verursachen, als der Erlös für den gewonnenen Zucker betrüge. Besonders dann, wenn die Zuckerpreise niedrig, Kohle teuer und die Regie (Arbeiterlöhne u. s. w.) hoch sind. Man verzichtet also meist auf seine Gewinnung und stößt den Sirup aus der Fabrik ab. Er heißt dann Melasse. Nach LIPPMANN ist eine Melasse Sirup, „aus dem beim nochmaligen Einkochen nachweislich kein Zucker auskrystallisiert"; er macht aber darauf aufmerksam, daß die Möglichkeit einer Krystallisation nicht auch deren Rentabilität verbürgt.

Je nach der wirtschaftlichen Lage muß sich der Betriebsleiter entschließen, die „Melasse" als solche abzustoßen oder als Sirup in den Betrieb zurückzunehmen und zu verkochen. Dies geschieht neuerdings in gleicher Weise, wie bisher beschrieben, durch Kochen auf Korn; ist die Beschaffenheit des Sirups schon derartig, daß man ihn auf Korn nicht mehr verkochen kann, so wird auf blank gekocht und dabei folgendermaßen verfahren.

Im Sirupvakuum wird auf Fadenprobe verkocht, d. h. so weit, daß man, wenn man eine Probe der *konz.* Masse zwischen Daumen und Zeigefinger nimmt und beide Finger voneinander entfernt, einen Faden zieht. Je nach der Länge, die dieser Faden erreicht, ist die Masse mehr oder weniger konzentriert, strammer oder leichter eingekocht (auf 8–11% Wassergehalt). Diese Masse wird heiß in Behälter von 300–500 *dz* Fassungsraum abgelassen. Die Reserven stehen in einem auf 38–41° gleichmäßig beheizten Raum. Durch die langsame Abkühlung krystallisiert der Zucker allmählich aus, sinkt zu Boden; der entzuckerte Sirup schwimmt oben. Nach mehreren Wochen ist der Krystallisationsprozeß beendet, die ganze Masse wird in Rührmaischen und von da zu den Zentrifugen gebracht. Nun wird genau wie früher ausgeschleudert und ein Drittproduktzucker (Nachzucker) und wirkliche Melasse erhalten. Der Zucker ist von noch schlechterer Beschaffenheit als das Zweitprodukt; er ist dunkler, aschenreicher und kleiner krystallisiert u. s. w.

Die Melasse hat eine Reinheit von 60 und darunter. Diese Arbeitsweise – Krystallisation in Ruhe – ist heute jedoch nur mehr selten anzutreffen. Sie dauert zu lange, braucht viel Raum, verursacht große Kosten, ist schmutzig und ungesund.

Verwertung der Melasse. Die Zusammensetzung von Melassen zeigen die folgenden Analysen und Bd. I, 662. In der Melasse finden sich alle Nichtzuckerstoffe der Rüben, die nicht aus den Säften bei der chemischen Reinigung entfernt wurden. Teils finden sie sich unverändert, teils verändert vor (z. B. die Abbauprodukte der Eiweißkörper).

Zusammensetzung verschiedener Melassen.

	In 100 Tl. Substanz sind enthalten:								
	Zucker	Wasser	Alkaliasche CO_2	Kalkasche CO_2	organ. Stoffe	Die Kalkasche enthält: $CaCO_3$	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	Gesamt-N	Trockensubstanz
Melasse 1	50,39	19,46	11,06	0,10	18,99	0,057	0,04	1,6929	80,54
„ 2	52,03	21,84	9,82	0,43	15,38	0,40	0,03	1,4085	78,16
„ 3	55,03	20,44	10,74	0,08	13,71	0,07	0,01	1,6054	78,56
„ 4	48,43	20,63	11,29	0,32	19,33	0,23	0,05	1,6290	79,37
„ 5	46,96	24,54	9,10	0,59	18,81	0,52	0,06	1,0164	75,46
„ 6	48,38	24,30	9,87	0,48	16,97	0,37	0,04	1,8331	75,70
„ 7	44,62	28,79	7,29	0,91	18,39	0,71	0,11	1,7441	71,21
„ 8	52,80	16,70	9,76	0,99	19,75	0,90	0,04	1,5359	83,30
„ 9	56,43	17,71	10,98	0,88	14,00	0,82	0,04	1,5512	82,29
„ 10	46,92	24,47	9,41	0,92	18,28	0,78	0,08	1,4392	75,53
„ 11	54,23	20,43	9,91	0,36	15,07	0,30	0,05	1,2795	79,57
„ 12	51,20	22,99	9,12	0,59	16,10	0,53	0,05	1,5649	77,01
„ 13	54,39	15,89	10,64	0,17	18,91	0,13	0,04	1,3473	84,11
„ 14	49,67	17,31	9,70	0,48	22,84	0,40	0,08	1,0935	82,69

Die Melasse ist ein dicker Sirup von dunkelbrauner Farbe; sie hat unangenehmen Geruch und Geschmack und ist für die menschliche Ernährung nicht geeignet. Hingegen ist sie ein ausgezeichnetes Futtermittel, besonders in Form von Melassemischfuttern, von denen es eine Menge gibt. Die Melasseschnitte wurden schon genannt; für andere Kraftfuttermittel werden als Melasseträger verwendet: Kleiearten, Malz- und Maiskeime, Biertreber, Trockenschlempe u. s. w. Minder gut sind: Stroh, Torf, Holzmehl. Unreeller Zwischenhandel brachte eine Zeitlang diese Futtermittel in Verruf.

Abb. 279 stellt die schematische Anlage eines Zuckerhauses nach CLAASSEN dar. Diese Anlage schließt sich also sinngemäß an die Abb. 278 an.

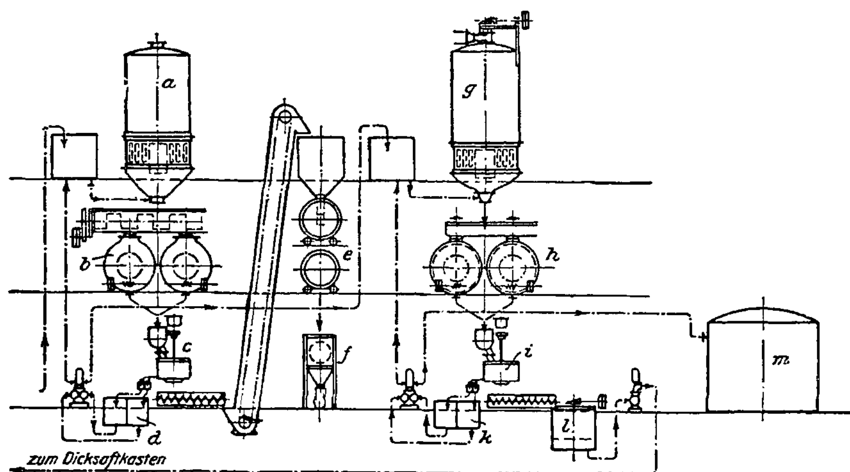


Abb. 279. Anlage eines Zuckerhauses der MASCHINENFABRIK GREVENBROICH.
a Dicksaftkocher; *b* Krystallisatoren, erstes Erzeugnis; *c* Zentrifuge, erstes Erzeugnis (Krystallzucker); *d* Sirupkasten; *e* Trockner; *f* Zuckersieb; *g* Sirupkocher; *h* Krystallisatoren, zweites Erzeugnis; *i* Zentrifuge, zweites Erzeugnis; *k* Melassekasten; *l* Auflösegefäß für Nacherzeugniszucker; *m* Melassebehälter (am Fabrikhof).

Die Ausbeute an Melasse, d. h. die Menge Melasse, die man von je 100 *kg* Rüben erhält, ist von verschiedenen Umständen abhängig. Im allgemeinen erhält man heute weniger Melasse und mehr Zucker als früher infolge Veredelung der Zuckerrüben. Die Melassemenge hängt von der Arbeitsweise, von der Zusammensetzung der Rüben, von der Führung der Nachproduktenarbeit u. s. w. ab. CLAASSEN berechnete eine Ausbeutetabelle für Melassen, aus der hervorgeht, daß bei einer Rübe von ungefähr 16,5% Zuckergehalt und einer Melasse von 63% wahrer Reinheit bei mittleren Arbeitsverhältnissen 1,5–2,5% Melasse auf Rüben resultieren.

Verluste und Ausbeute. Jede Rohzuckerfabrik erzeugt Rohzucker (erstes Produkt), unter Umständen auch Sandzucker, Nachzucker (ein oder mehrere Produkte) und Melasse. Am Ende einer Betriebsperiode muß man sich Rechenschaft ablegen über das Verhältnis zwischen dem mit der Rübe eingeführten Zucker zu dem in allen genannten Produkten ausgeführten. Es müssen die Verluste bzw. die Ausbeute ermittelt werden; sie sind der Maßstab für die Güte der Arbeit in der Fabrik. Auf allen Betriebsstellen entstehen nachweisbare und nicht nachweisbare, freiwillige und unfreiwillige Zuckerverluste. Ihre gesamte Höhe beträgt ungefähr 1%, d. h., hat die verarbeitete Rübe einen Zuckergehalt von 16% Zucker, so erhält man in allen Produkten zusammen 15% und weniger Zucker.

Die bestimmbaren Verluste ergeben sich aus dem Zuckergehalt, den man in den Schnitzeln oder im Saturationsschlamm (freiwillig) zurückläßt, um nicht zu dünne Säfte zu bekommen, um sie nicht zu verschlechtern u. dgl.; sie sind im Laboratorium ihrer Größe nach feststellbar. Am Ende der Kampagne ergibt sich der Totalverlust, und dieser ist fast immer (bei richtiger Kontrolle muß er es immer sein) größer als die bestimmbaren Verluste. Die Differenz beider nennt man die unbestimmbaren Verluste. Sie haben mehrere Ursachen; ungenaue Gewichtsbestimmung der verarbeiteten Rüben, der gewonnenen Produkte und Abfallstoffe; ungenaue Bestimmung des Zuckergehalts der Rüben und der Endprodukte (auch Abfallstoffe) infolge der optischen Aktivität mancher Nichtzuckerstoffe und ungenauer Probenahme; Zerstörung von Zucker in der Wärme; mechanische Verluste, Diebstahl, Zerstörung polarisierender Stoffe, oder überhaupt Änderung der optischen Aktivität unter den Verhältnissen des Betriebs. Für ungünstige Fabrikverhältnisse kann man ungefähr folgende unbestimmbare Verluste annehmen:

Diffusion und Anwärmen des Rohsaftes	0,10%	Nachproduktenarbeit	0,05%
Verdampfung	0,10%	Mechanische Verluste	0,05%
Verkochen des Dicksaftes	0,05%	Polarisationsverluste durch Kalkeinwirkung	0,10%

Trotz dieser recht ungünstigen Annahmen bleibt immer noch ein großer unerklärlicher Rest für die unbestimmbaren Verluste. In jüngster Zeit erklärt man einen Teil der unbestimmbaren Verluste mit einer mangelhaften Methodik der Zuckerbestimmung in der Rübe.

Nach einem 4jährigen Durchschnitt ergaben sich für eine bestimmte Rohzuckerfabrik folgende Zahlen:

	Prozent auf		Ausbeute an Polarisationszucker in Prozenten	
	Rüben	Füllmasse	auf Rüben	des Zuckers
Zuckergehalt der Rüben	15,32	–	15,32	100,00
Füllmasse I	16,28	–		
Erstes Produkt	12,83	78,85	12,23	79,85
Füllmasse II	3,36	–		
Zweites Produkt	1,28	38,17	1,20	7,81
Füllmasse III	2,00	–		
Drittes Produkt	0,50	25,21	0,46	3,00
Melasse	1,70	–	0,85	5,54
			14,74	96,20

Vom Zuckergehalt der Rüben wurden 14,74 bzw. 96,20% in Form von Rohzucker (Erst- und Nachprodukt) und Melasse gewonnen. Die gesamten Verluste auf Rüben betrugen 15,32—14,74 = 0,58%; sie verteilten sich, wie die nebenstehende Tabelle angibt.

	Prozent	
	auf Rüben	des Zuckers
Ausgelaugte Schnitzel	0,23	1,52
Ablaufwasser	0,08	0,53
Schlamm	0,10	0,66
Bestimmte Verluste	0,41	2,71
Unbestimmte Verluste	0,17	1,09
	0,58	3,80

Ausbeute und Verluste dreier Fabriken in Prozenten:

Zuckergehalt der Rüben	16,37	14,75	15.19
„ „ ausgelaugten Schnitzel	0,19	0,42	0,23
„ des Abfallwassers	0,05	0,06	0,12
Auf Rübe gewonnener Saturationsschlamm	8,95	9,16	9,88
Zuckergehalt des Saturationsschlammes	2,60	3,22	2,83
Gewonnene Füllmasse I auf Rübe	17,59	15,73	16,56
Gewonnener Erstproduktzucker auf Rübe	13,42	11,48	11,38
Ausbeute aus Füllmasse	76,30	72,96	68,74
Totalverlust auf Rübe	1,00	0,75	0,700
Zucker in Schnitzeln	0,162	0,32	0,193
„ im Diffusionswasser	0,050	0,06	0,125
„ „ Schlamm	0,271	0,37	0,279
Bestimmbare Verluste auf Rüben	0,483	0,75	0,597
Unbestimmbare Verluste auf Rüben als Differenz auf die ermittelten Totalverluste	0,517	—	0,103

CLAASSEN stellt folgende ungefähre Verlustbilanz auf:

Gesamtverlust 1,20% auf Rübe, davon nachgewiesen in den ausgepreßten Rückständen 0,25%, im Preßwasser 0,08%, im Ablaufwasser der Diffusion 0,13%, im Erstsaturationsschlamm 0,12%, im Schlamm der Nachsaturation 0,02%, daher in Summe 0,60% auf Rübe; nicht nachgewiesene Verluste 0,60% auf Rübe.

Dampf- bzw. Kohlenverbrauch. Auf S. 803 wurden die großen Mengen an Dampf gezeigt, die eine Rohzuckerfabrik allein für die Verdampfung braucht. Da dazu noch der Dampf für den mechanischen Betrieb und für andere Zwecke kommt, ist die ökonomische Dampferzeugung eine Lebensfrage für die Zuckerindustrie. Zunächst seien einige Angaben über den Dampf- (Kohlen-) Verbrauch unter verschiedenen Arbeitsbedingungen gemacht. (Aus dieser Zusammenstellung ersieht man auch den Verbrauch der einzelnen Stellen.)

Dampfverbrauch für 100 *kg* Rüben nach CLAASSEN (Saftabzug 110 *kg* [%], Temperatur 35°, 2fache Saturation, 125% Dünnsaft. Vierkörperverdampfung mit Saftkocher [113—115°]. Temperatur im vierten Körper 64°, Brüdenablenkung):

In der Diffusionsbatterie		8,5 *kg*
Für das Anwärmen des Rohsaftes in 2 Stufen		9,6 „
Für das Anwärmen des Saftes nach der ersten und zweiten Saturation vor den Filterpressen und Aufkochen desselben		10,8 „
Für das Anwärmen des Dünnsaftes auf die Kochtemperatur im Saftkocher		2,0 „
Für das Anwärmen des Dicksaftes von 70 auf 100°		0,8 „
Zum Verkochen des Dicksaftes und des Sirups zu Füllmassen (10,5 + 1)		11,5 „
		43,2 *kg*
Für die Kraftleistung der Maschinen		2,0 *kg*
Für die Abkühlungsverluste	in den verschiedenen Dampfleitungen 3 *kg* der verschiedenen Werksvorrichtungen 5 „	8,0 „
Für die Verluste durch Undichtigkeiten, Ausdämpfen diverser Werksvorrichtungen u. s. w.		3,0 „
Der faktische Dampfverbrauch einer Rohzuckerfabrik Deutschlands		56,2 *kg*

Im Durchschnitt ist aber der Dampfverbrauch höher, etwa 60—64 *kg* für 100 *kg* Rüben.

Für andere Verhältnisse berechnet diesen SAILLARD: Saftabzug in der Diffusion 110 *l*; Rohsaft 30° warm, 2fache Kalkmilchscheidung, Saturation mit CO_2. Zur Verdampfung gelangen 126 *kg* Dünn-

saft = 126%. Vierkörperverdampfung mit Vorkocher (112–113°), Temperatur im vierten Körper 60°. Heizdampf für den ersten Körper, Abdampf mit 112–113°.

a) Für die Diffusionsbatterie	8,5 *kg*
b) Bei der 2fachen Kohlensäuresaturation und Aufkochen des Saftes . .	20,5 „
c) Zum Verkochen des Dicksaftes der Abläufe und des Sirups	11,7 „
d) Zum Aufwärmen des Dünnsaftes auf die Kochtemperatur des ersten Körpers	3,5 „
e) Zum Aufwärmen des Dicksaftes vor der Filtration	0,8 „
Zusammen . . .	45,0 *kg*

b umfaßt das Aufwärmen des die Diffusionsbatterie verlassenden Rohsaftes, Saftes vor und nach der ersten, weiter nach der zweiten Saturation, sowie den für die Kochstation nötigen Dampf.

Heizdampf	45 *kg*
Maschinendampf (Arbeitsleistung)	3,5 „
Ausschleudern und Decken des Zuckers	3 „
berechnet	51,5 *kg*

Die Dampfverluste durch Abkühlung und Undichtigkeiten gibt SAILLARD nicht an, doch sind sie auf 10,0 *kg* zu schätzen. Gesamtdampfverbrauch praktisch 61,5 *kg*.

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Kohlenverbrauch unter verschiedenen Bedingungen für deutsche Arbeitsverhältnisse. Die Kohle ist mit 8facher Verdampfung angenommen; durch Multiplikation des jeweiligen Kohlenverbrauches mit 8 erhält man den bezüglichen Dampfverbrauch.

Der Kohlenverbrauch zur Herstellung von Verbrauchszucker in Rohzucker- und Weißzuckerfabriken sowie in Raffinerien (H. CLAASSEN):

	kg Kohlen auf 100 *kg* Rüben	*kg* Kohlen auf 100 *kg* Rohzucker
Mit normaler Leistung: täglich 10000 *dz* Rüben verarbeitet und 1600 *dz* Rohzucker erzeugt in 24h . . .	8,6	53,7
Mit verringerter Leistung: 7000 *dz* Rüben verarbeitet und nur 1120 *dz* Rohzucker in 24h	10,75	67,2
Mit noch verringerter Leistung und Störungen	11,65	72,8
Mit Dampfdecke Krystallzucker (Sandzucker) während der normalen Rübenverarbeitung	10,05	62,8
Weißzucker mit Dampfdecke, wovon 1/3 desselben erst nach der Kampagne hergestellt wird	11,2	70,3
Kohlenverbrauch einer Krystallzuckerraffinerie	11,15	69,7
Kohlenverbrauch bei Verarbeitung des in einer Rohzuckerfabrik hergestellten Rohzuckers in einer Raffinerie . .	13,4	83,7

In neuerer Zeit beurteilt man die Wirtschaftlichkeit eines Zuckerfabrikbetriebes nach dem Wärmeaufwand. Folgende Tabelle zeigt diesen neben Angabe des Kohlen- und Dampfverbrauches für 23 deutsche Zuckerfabriken (Bezirk Halle und Magdeburg) nach Untersuchungen von BERNER (*Ztrlbl. Zuckerind.* **1930**, H. 26).

Tägliche Verarbeitung		bis 15000 *dz*	über 15000 *dz*	15000 *dz*
für 100 *kg* Rüben		Braunkohle		Steinkohle 1 Fabrik
Dampfverbrauch (640 *Kcal.*)				
Maximum	*kg*	81,2	75,0	
Minimum	„	52,5	37,0	
Mittel	„	55,1	58,0	49,7
Kohlenverbrauch				
Maximum	*kg*	40,0	29,8	
Minimum	„	21,5	15,2	
Mittel	„	29,8	23,0	7,67
Wärmeverbrauch				
Maximum	*Kcal.*	112900	86000	
Minimum	„	59200	44500[1]	
Mittel	„	82300	62200	55300
Zusatzverluste für Vor- und Nachkampagne im Mittel Kohle	*kg*	4,8	2,0	0,58

[1] Ohne Schnitzeltrockenanlagen.

Die Zuckerindustrie gehört zu den wärmewirtschaftlich höchstentwickelten Industriezweigen. Aber auch mechanisch (Krafterzeugung, Antrieb, Transportwesen

u. s. w.) strebt sie nach Ausgestaltung. Der Zwang, Zucker billig zu erzeugen, ist hierfür mitbestimmend. So finden Neuerungen verhältnismäßig leicht Eingang: Hochdruckkessel, Dampfspeicherung, Regleranlagen, Dampfmessungen, Turbinen im Zusammenhang mit Elektrifizierung u. s. w.

Gegenüberstellung einer alten und einer neuen Rohzuckerfabrik für 100 *kg* Rübe/*h* nach Rekonstruktion.

	Alte Fabrik	Neue Fabrik
Rohsaftabzug	115%	106%
Dicksaftdichte	60° Bx	65° Bx
Hochdruck-Kesseldruck	8 *ata*	25 *ata*
Temperatur	170°	370°
Niederdruck-Kesseldruck	4 *ata*	–
Gegendruck	1,6 „	2,5 *ata*
Kraftverbrauch	Kolbenmasch. 2,5 *PSi*	Turbogenerat. 1,4 *kW*
Verdampfanlage	1 + 3-Körper	3-Körper-Überdruck
Temperaturgefälle	133 – 60°	133 – 103°
Dampfverbrauch Hochdruck	35,34 *kg/h*	36,46 *kg/h*
„ Niederdruck	12,80 „	–
Gesamtdampf	48,14 „	36,46 *kg/h*
Wärmewert	33 603 *Kcal./h*	27 600 *Kcal./h*
Ersparnis an Wärme	–	6003 *Kcal./h* = 17,8%

Obige Gegenüberstellung zeigt deutlich, wie eine Zuckerfabrik durch Umstellung auf Hochdruckdampf, Überdruckverdampfung und Turbogeneratorenbetrieb ihre Gestehungskosten verbilligt hat (nach K. SCHIEBL, Wärmewirtschaft, S. 88).

Zu allen diesen Berechnungen braucht man mittlere Werte, wie sie in folgender Tabelle nach verschiedenen Autoren und der Praxis niedergelegt sind (K. SCHIEBL, Wärmewirtschaft i. d. Zuckerind., Dresden u. Leipzig 1926).

Mengen von Säften und Zwischenprodukten auf 100 *kg* Rüben.

	Nach CLAASSEN	Nach ABRAHAM		Nach SCHIFFNER		Nach LINSBAUER		Rohzuckerfabrik A		Rohzuckerfabrik B		Rohzuckerfabrik C		Weißzuckerfabrik	
	%	%	°Bg	%	°Bg	%	°Bx	%	°Bg	%	°Bg	%	°Bg		
Frische Schnitzel	100	100		100		100		100		100		100		100	
Ausgel. „	90			85											
Rohsaft	115	120	17	105	13,7	115	18,3	119		116	16	120		115	16
Schlämmsaft I	125	·		123,6		122.5		125				130		125	
„ II	125			111,5		125,5						124			
Dünnsaft	125	120	17	112,7	12	124,5		118		124	15	124	15,5	125	14
Dicksaft	25	37,9	60	22,16		33,3		33,2		30	62	32	60	32	55
Füllmasse I		24,2	94	14,2		21,5						20,86	92	20	
„ II		–				3,73									
Zu verdampfen *kg* Wasser															
aus Dünnsaft	100	95,8		90,5		92,0		84,3		94		92		93,2	
„ Dicksaft	10	13,7		8		11,8						11,13		11,8	
„ Abläufen		1,35		2,03		1,18						1,5		5,7	

Diese Zahlen beweisen, wie verschieden in den einzelnen Zuckerfabriken gearbeitet wird, obwohl doch scheinbar die Erzeugung des Rohzuckers in allen gleichförmig geschieht. Ursachen davon sind: das wechselnde Rübenmaterial (Zuckergehalt der Rüben), die mehr oder weniger entsprechende maschinelle Einrichtung, die Kontrolle der Betriebe und die Beschaffenheit des erzeugten Zuckers.

Raffinieren des Rohzuckers. Der Rübenzucker, das Endprodukt der Rohzuckerfabrikation, ist wegen des ihm anhaftenden Sirups in dieser Gestalt für den menschlichen Genuß ungeeignet. Er muß also einem Reinigungsprozeß unterworfen

werden. Außerdem muß er in jene Formen gebracht werden, wie sie der Konsum oder der Handel verlangt. Mit dieser Veredelung des Rohzuckers beschäftigen sich eigene Unternehmungen, die Raffinerien, die fremden Rohzucker ankaufen. Es gibt aber auch Unternehmungen, die an eine Rohzuckerfabrik angeschlossen sind und den erzeugten Rohzucker gleich raffinieren: das sind sog. gemischte Betriebe. Sind es größere Betriebe, so kaufen sie zum eigenen noch fremden Rohzucker zu.

Die Raffination des Rohzuckers erfolgt in mehreren Phasen. Zunächst wird er einer Vorreinigung (Affination) unterworfen, in welcher der den Krystallen mechanisch anhaftende Sirup durch Waschen sorgfältig entfernt wird. Dann folgt die eigentliche Raffination, darin bestehend, daß die Affinadekrystalle in Wasser gelöst, die Lösungen durch Filtration über Knochenkohle od. dgl. gereinigt und durch Verkochen der so entstandenen Kläre zu Raffinadefüllmasse konzentriert werden. Letztere wird auf die verschiedenen Handelsformen, wie Brote, Stückenzucker, Kandiszucker, Pilé, Concassé, Raffinade-Krystall, Mehl u. s. w., verarbeitet.

Affination.

Sie wurde 1812 durch HOWARD eingeführt und war im Prinzip ein Einmaischen des Rohzuckers mit Wasser, Abnutschen des Sirups und der folgenden Decken. CAIL wandte hierzu die Zentrifuge an (1851), und nach KINDLER benutzte eine französische Raffinerie zum Einmaischen Sirup. Aber erst später, als dieses richtige Prinzip die richtige technische Durchführung erfuhr, fand die Affination des Rohzuckers allgemein in den Raffinerien Eingang. Heute ist sie ein unentbehrlicher Bestandteil der ganzen Raffinationsarbeit. In dem Maße, wie die Spodiummenge in der Raffination vermindert wird, muß die Vorreinigung umso vollkommener gehandhabt werden.

Der Rohzucker wird zunächst mit einem Sirup gemaischt; hier haben dieselben Erwägungen wie beim Maischen der Rohzuckerfüllmasse Geltung. Die gemaischte Masse wird fast ausschließlich in Zentrifugen ausgeschleudert, der Maischsirup so entfernt und nun mit dem Decken begonnen. Als Deckmittel dient Wasser in feinster Verteilung (Wasserdüsenverfahren), Dampf oder ein Gemisch von Luft und Dampf (Dampfnebeldecke). Das Deckmittel wird so lange einwirken gelassen, bis der Zucker die richtige weiße Farbe besitzt; dabei ist auch auf eine richtige Trennung der ablaufenden Sirupe die größte Achtsamkeit zu richten.

Die Endprodukte der Affination sind einerseits die Affinade, d. i. der mehr oder weniger weiß ausgedeckte (abgewaschene) Rohzucker, und die Affinationssirupe, je nach der Arbeit in 2–3 Fraktionen: Grünsirup, Mittelsirup, Licht- oder Feinsirup nach steigender Reinheit genannt.

Die Affinationszentrifugen sind so wie die Rohzuckerzentrifugen gebaut, nur haben sie Vorrichtungen, z. B. Düsen (Bd. IV, 91), um das Deckmittel auf den eingemaischten, eingefüllten Rohzucker einwirken zu lassen. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Rohzucker- und Affinationszentrifugen besteht nicht. Letztere tragen nur meist Siruptrennvorrichtungen von verschiedener Konstruktion.

Wird nämlich der gemaischte Rohzucker in der Zentrifuge langsam der Fliehkraft ausgesetzt, so fließt zunächst der Maischsirup und der durch ihn mitgenommene Sirup, der am Rohzucker haftete, ab. Je nach dem Sirup, den man zum Maischen verwendete, ist die Beschaffenheit des ablaufenden Sirups verschieden; meist nähert sich seine Reinheit der des Grünsirups. Durch die an der Basis der Zentrifuge zwischen Trommelwand und Zentrifugenmantel angebrachte Öffnung fließt der Grünsirup in die bestimmte Rinne unter der Zentrifuge ab. Nun beginnt das Deckmittel zu wirken; es nimmt die Reste des dem Zucker anhaftenden Sirups mit und löst schon einen Teil des Zuckers auf; infolgedessen hat er eine größere Reinheit als der Grünsirup – auf Kosten der Ausbeute. Dieser Mittelsirup fließt durch dieselbe Öffnung ab wie der Grünsirup, wird aber durch Umstellung eines Tellers oder automatisch in eine andere Rinne und dadurch in einen anderen Behälter geleitet.

Wirkt das Deckmittel weiter ein, so löst es immer mehr Zucker auf, wobei aber der zurückbleibende Zucker immer reiner, immer weißer wird. Dieser Sirup ist noch reiner als sein Vorgänger und fließt durch eine eigene Rinne in einen eigenen Behälter ab. Er heißt Fein- oder Lichtsirup. Mehr als 3 Fraktionen werden nicht gesondert, meistens nur 2; das hängt von der Einrichtung und Arbeitsweise ab.

Es ist Sache der Betriebsführung, gute Affinaden bei möglichst großer Ausbeute und geringem Deckmittelverbrauch zu erzielen; dies ist nicht leicht, da mit dem größeren Verbrauch an Deckmittel und längerer Laufzeit der Zentrifuge wohl

die Affinade schöner wird, aber die Ausbeute kleiner. Große Ausbeuten bedingen wieder schlechtere Affinaden.

Den wichtigen Zusammenhang zwischen Deckwasser, Reinheit des Affinationssirups und Ausbeute ermittelte LANGEN für einen Rohzucker von folgender Zusammensetzung: Polarisation 95,75, Asche 0,85, Wasser 1,85, org. Nichtzucker 1,55, Rdt. 91,5.

% Deckwasser	Wahre Reinheit des Sirups	Ausbeute %
2	70,5	89,85 } ungenügende Affination
3	77,0	87,25 } ungenügende Affination
4	81,0	85,70 } ungenügende Affination
5	83,5	83,6
6	85,6	81,5
7	87,2	79,4
8	88,5	77,3
9	89,5	75,3
10	90,4	73,2

Auf S. 811 wurde die Gewinnung des Rohzuckers aus der Füllmasse, auf S. 821 seine Affination beschrieben, wie sie in reinen Raffinerien geübt wird. In gemischten Betrieben ist meist die Einrichtung so, daß die Füllmasse ausgeschleudert und nach Ablauf des Grünsirups der zurückbleibende, noch klebrige Rohzucker gleich in derselben Zentrifuge affiniert wird. Diese Art der Gewinnung von Affinade ist zwar einfacher und billiger, hat aber doch auch Nachteile, so daß es auch gemischte Betriebe gibt, die — trotz höherer Erzeugungskosten — Rohzucker ausschleudern, diesen neuerdings einmaischen und in eigenen Affinationszentrifugen ausdecken.

Die Affinade (vom ersten Produkt) wird durch geeignete Transportmittel in große Pfannen mit Rührwerken gebracht und hier durch heißes reines Wasser oder Spodiumabsüßwasser gelöst oder geklärt. Eine solche Kläre hat ungefähr 60^0 Bx, ist trüb, mehr oder weniger gelblich und besitzt die Reinheit der Affinade (99% Quotient). Nun wird sie durch Zusatz von Kalkmilch alkalisch gemacht und mechanisch filtriert. Aus den Klärpfannen zieht demnach eine Klärpumpe die Kläre und drückt sie in hoch stehende Behälter. Von dort fließt die Kläre zu den mechanischen Filtern und aus diesen in die Behälter über den Spodiumfiltern oder zur Entfärbungsanlage mit Entfärbungskohlen (Aktivkohlen).

Die mechanischen Filter sind meist Beutelfilter (s. Abb. 273), Sandfilter oder andere Systeme, z. B. Asbestfilter von SEITZ; auch Celite wird verwendet (s. S. 801).

Filtration über Knochenkohle.

Über die Knochenkohle, ihre Darstellung, Eigenschaften und Beschaffenheit, Zusammensetzung und Bewertung s. Bd. VI, 624.

Filtration. Sie geschieht über die zu einer Batterie verbundenen einzelnen Spodiumfilter, die ähnlich gebaut sind wie die im Bd. I, 727, Abb. 232 dargestellten Spiritusfilter. Diese hohen zylinderförmigen Körper sind durch die „Übersteiger“ miteinander verbunden. Oben tragen sie an einem „Standrohr“ die Wechsel (Hähne) der einzelnen Leitungen für Klären, Sirupe, Wasser, Dampf. Die Wechsel münden in die entsprechend vorgelegten Rinnen. Die Arbeitsweise in den einzelnen Raffinerien ist verschieden (s. auch Bd. VI, 625). Auch die in der Raffinerie resultierenden Nachproduktklären und verschiedenen Sirupklären werden über Knochenkohle filtriert.

Aussüßen des Spodiums. War ein Filter eine Zeitlang in Gebrauch, so verliert es seine entfärbende Wirkung auf die Klären. Es wird daher aus dem Betrieb ausgeschaltet. Doch muß es vorher noch von seinem aufgenommenen Zucker befreit werden, der teils mechanisch, teils adsorbiert zurückgehalten wird. Dies geschieht durch reines, warmes Wasser. Das „Aussüßen“ geht bis zu einem bestimmten Punkt vor sich und ist immer mit geringen Zuckerverlusten verbunden. Dabei werden aber auch bereits aus den Klären entfernte Nichtzuckerstoffe wieder in Lösung gebracht, besonders Alkalisalze, und so in den Betrieb zurückgeführt. Dadurch wird ein Teil der Spodiumwirkung wieder aufgehoben. Das war mit ein Grund, der zur spodiumlosen Arbeit drängte.

Zum Absüßen wird stets heißes Wasser verwendet; obwohl es ein größeres Lösungsvermögen für die bereits adsorbierten Nichtzuckerstoffe besitzt als kaltes Wasser, so gebührt ihm doch der Vorzug, weil man wieder mit einer geringeren Menge davon auskommt. Beim Aussüßen mit heißem Wasser dauert diese Operation kürzere Zeit, und es gelangt dadurch nur heißer Absüß in die Klären; diese behalten ihre Temperatur und werden so vor Inversion behütet. Mit fortschreitender Aussüßung wird der Absüß immer dünner; dann kommt er nicht mehr zur Kläre bzw. zum Sirup, sondern wird als Lösungswasser u. dgl. verwendet.

Nun wird das ausgesüßte, erschöpfte Spodium der Wiederbelebung zugeführt (s. Bd. **VI**, 625). Selbst bei idealster Wiederbelebung leidet das Spodium in physikalischer und chemischer Hinsicht; es wird minderwertig in seiner Beschaffenheit (hat kein so gutes Entfärbungsvermögen mehr), bröckelt ab und gibt Staub. Dieser „Spodiumstaub“ wird infolge seines Phosphorsäuregehalts ($Ca_3(PO_4)_2$) an Düngerfabriken verkauft.

Die Wirkung der Spodiumfiltration ist augenfällig; aus der trüben, unreinen Kläre vor der Filtration wird eine fast farblose oder ganz schwach gelbstichige, feurige, klare filtrierte Kläre. Der Erfolg der Filtration hängt vom Einwurf, von der Affination, vom Spodium und der angewendeten Menge ab. Die filtrierte Kläre heißt Raffinadekläre und ist das Ausgangsprodukt für die hochwertigste Weißware: für Brote und Würfel. Je nach der Einrichtung und Arbeitsweise einer Raffinerie werden beide Sorten aus einer Kläre gekocht oder nur Brote oder nur Würfel aus dieser Kläre. Zunächst muß die entsprechende Füllmasse gekocht werden. Dies geschieht in evakuierten Kochapparaten („Weißvakuen“); deren Beschreibung s. S. 826.

Spodiumlose Arbeit.

Der hohe Preis für das Spodium, seine Wertverminderung im Betrieb, die komplizierte Regenerierung, die Absüße der Filtration, die Unreinlichkeit im Spodiumhaus, die Zuckerverluste u. a. führten dazu, 1. chemische Reinigungsmittel, 2. Ersatzmittel anzuwenden und 3. ohne Spodium zu arbeiten.

Von den Chemikalien seien erwähnt: unterschwefligsaures Natrium und essigsaure Tonerde, unterchlorigsaure Salze, Hydrosulfite; sie erlangten keine größere Bedeutung. Mit mehr Erfolg arbeitete das SOXHLETsche Verfahren; seine Prinzipien sind: sehr gute Affination, kalte Klärung der Affinade, kalte Filtration über Filterpreßkuchen aus Holzschleifmehl, gemischt mit Kieselgur, Bimsstein oder anderen indifferenten Mitteln. Nur im Kochapparat kommen die Klären mit höheren Temperaturen zusammen. Dem Verfahren liegt die Idee zugrunde, daß nur die durch Zersetzung von Zucker entstehenden Produkte (Dextrine, Überhitzungsprodukte) die Farbstoffe der Klären bedingen; wenn also die Zucker nur kalt gelöst und filtriert werden, entfällt die Ursache für die Farbstoffbildung. Heute gibt es aber nur mehr sehr wenige Betriebe, die diesem Verfahren treu geblieben sind; ihre Erzeugnisse befriedigen nicht. Die meisten von ihnen arbeiten heute mit einer Entfärbungskohle.

Entfärbung der Klären mittels Aktivkohlen (E-Kohlen). Die spodiumlose Arbeit, d. i. die Bleichung der Klären mit Chemikalien (s. o.), hatte höchstens örtliche Erfolge. Im allgemeinen drang sie in der Raffinationsindustrie nicht durch. Hingegen finden die Entfärbungskohlen (s. Bd. **VI**, 617) immer mehr Eingang und steigende Verbreitung in der Zuckerindustrie. Von den früher genannten sind es insbesondere das Carboraffin, die verschiedenen Norite, Polycarbon, Hiagenit (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE, Konstanz) in der europäischen Zuckerindustrie und Suchar, Carbrox, Darco u. a. in der außereuropäischen, die erfolgreich dem Spodium Konkurrenz bereiten (Bd. **VI**, 619, 621). Die Zusammensetzung einiger Kohlen zeigt die nebenstehende Übersicht.

Kohlenart	Auf 100 Tl. Trockensubstanz					
	C	H	O	N	Asche	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$
Carboraffin 1925 . . .	86,72	0,99	7,87	0,296	4,12	0,65
Supra-Norit 3× 1924	91,01	1,48	4,24	0,182	3,09	0,17
„ „ 3× 1924	91,51	1,06	2,71	0,172	4,55	0,38
„ „ 3× 1924	91,63	1,66	2,57	0,184	3,96	0,66
Superior-Norit 1924 .	90,74	1,18	3,19	0,176	4,71	0,40
Standard-Norit 1925 .	88,82	0,87	2,70	0,126	7,48	0,53
Polycarbon 1925 . . .	91,90	0,98	1,92	0,141	5,06	0,77
„ 1925 . . .	84,88	0,78	1,49	0,101	12,75	2,24
Anticromos 1925 . . .	87,02	2,05	5,51	0,132	5,29	0,78
Hiagenit 1931	93,30	1,00	0,20	0,20	5,30	–

Maßgebender als die chemische Zusammensetzung

dürfte aber die Größe (je Volum- oder Gewichtseinheit) der Oberfläche und die Capillarität einer Entfärbungskohle für ihre Wirkung sein, so daß die Analyse einer Kohle nicht genügend aufschlußreich für ihre Beschaffenheit und Leistung ist.

Von den 2 möglichen Arbeitsweisen mit den feinpulverigen Kohlen von Mehlfeinheit wurde anfangs z. B. vom Carboraffin das Schichtenverfahren, vom Norit das Einmaischverfahren bevorzugt. Das erstere hatte neben seinem Nachteil der schwierigen Schichtenbildung und komplizierter Apparatur den Vorteil der besseren Ausnutzung des Entfärbungsvermögens der Kohle. Das Einmaischverfahren ist betriebssicherer, einfacher, braucht aber mehr Gefäße (Einmaischgefäße, für jede Kläre separat). Heute bevorzugt im allgemeinen die Industrie das Einmaischverfahren.

Eine wichtige Frage zu Beginn der Arbeit mit Entfärbungskohlen war die, ob man die Kohlen regenerieren soll oder nicht. Die Norite konnte man nämlich ähnlich wie das Spodium chemisch und thermisch regenerieren, Carboraffin, aus patentrechtlichen Gründen, nicht. Heute wird der regenerierbaren Kohle der Vorzug gegeben. Man begnügt sich meist mit der chemischen Regeneration, da die thermische zu teuer ist. Richtiger wäre allerdings, die Entfärbungskohlen nach ihrer Erschöpfung auch thermisch zu regenerieren: dann kann man größere Mengen anwenden und besser und vielleicht auch billiger arbeiten. Aber in vielen Industrien scheut man größere Investierungen und arbeitet lieber mit größeren laufenden Kosten.

So wie bei der Spodiumarbeit werden die Klären vor ihrer Behandlung wenigstens von ihren groben mechanischen Beimengungen befreit (Vorfiltration). Nach der Behandlung mit der Kohle und nach deren Entfernung aus dem Kläre-Kohlegemisch muß die meist feurige Kläre sorgfältig filtriert werden (Nachfiltration).

Der Arbeitsgang einer typischen Klärbehandlung im Einmaischverfahren mit chemischer Regeneration ist daher folgender:

1. Vorfiltration der Kläre. 2. Einrühren der Kohle mit einem Rührwerke bei 80 bis 90^0 durch mehrere Minuten. 3. Abfiltrieren dieser Kohle durch Schlammpressen oder andere Filter. 4. Nachfiltration über Beutelfilter oder irgend ein verbessertes System.

Zu 1.: Je sorgfältiger die Vorfiltration gehandhabt wird, desto mehr wird die Kohle geschont; sie wird weniger verunreinigt, aber die Vorfiltration ist eine Anlage und ein Betrieb für sich. Wenn man sich mit einem Absieben begnügt, so wird die Kohle wohl mehr in Anspruch genommen, ihre Regenerierung mehr Säure gebrauchen, aber die Anlage und Arbeitsweise wird billiger. Je nach den örtlichen Verhältnissen ist die Entscheidung zu treffen.

Zu 2.: Im allgemeinen wird jede Kläre oder jeder Sirup 2 Maischgefäße brauchen: während das eine gefüllt wird oder während es gemaischt wird, wird das andere leergepumpt. Eine Raffinerie mit 3 Klären (Raffinade- und Sirupklären) braucht daher 6 Rührwerke, bei geringeren Sirupmengen wird man mit einem auskommen. Das Rührwerk muß eine innige Durchmischung von Kohlenpulver und Flüssigkeit gewährleisten. Man kommt im allgemeinen mit weniger Kalk zur Kläre aus als bei der langwierigeren Spodiumarbeit. Die Dosierung erfolgt durch Abmessen einer gewissen Menge Kohlensuspension in Wasser. Die Zusatzmenge richtet sich nach dem Gebot des Tages, ja der Stunde. Darin liegt die große Überlegenheit der Aktivkohlen gegenüber dem Spodium.

Zu 3.: Nach beendigtem Durchmischen, Entfärben der Kläre wird z. B. über Schlammpressen filtriert. Der sich in den Rahmen absetzende Filterkuchen wirkt noch auf die durchfließende Kläre nachentfärbend, da das einmalige Einmischen Kohle nicht ganz erschöpfte. Die Kläre läuft je nach der Kohlenart mehr oder weniger bald klar aus der Filtervorrichtung heraus. Die Presse wird nach ihrer Füllung mit der Kohle abgestellt, die Kläre abgedrückt, abgesüßt und schließlich ausgedampft. Sie kann in diesem Zustande (nach Zerkleinerung der Kuchen) wieder zur Entfärbung einer minderen Kläre verwendet oder vorher regeneriert werden.

Zu 4.: Wenn auch die entfärbte Kläre dem Auge klar erscheint, so kann sie doch feinste Kohlepartikelchen enthalten; es könnten aber auch während des Filtrierens durch Leckwerden eines Filtertuches größere Mengen der Kohle in die entfärbte Kläre und damit auch zu den Einziehkasten bei den Vakuen gelangen und die zu erkochende Weißware gefährden. Deshalb ist der Nachfiltration größte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Man muß mit doppelten Filterbeuteln arbeiten oder besonders hierzu geeignete Filter anwenden. In jüngster Zeit wurde zu diesem Zwecke das Asbestfilter, System SEITZ, Kreuznach, erprobt.

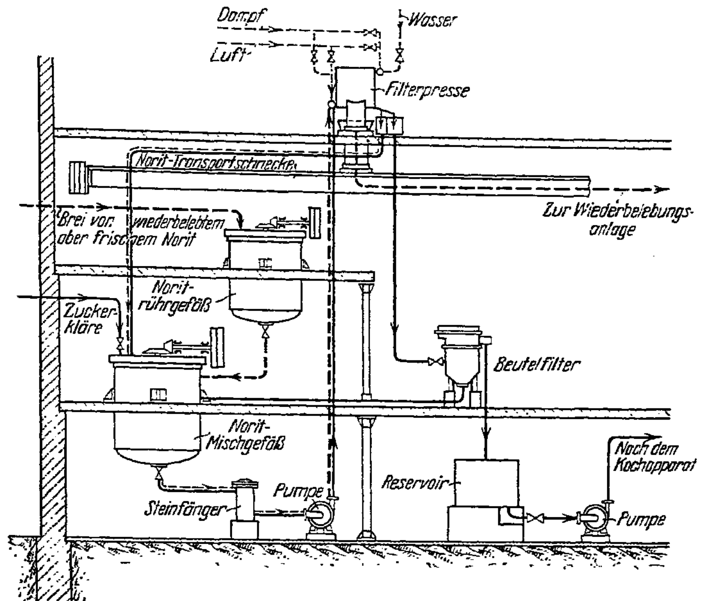


Abb. 280. Schematische Darstellung der Einmaischarbeit.

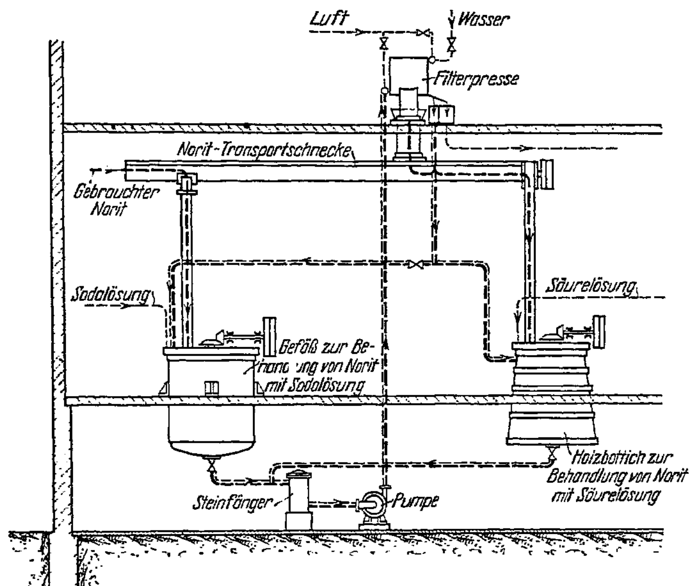


Abb. 281. Chemische Wiederbelebung der Kohle.

Regenerierung. Sie hat den Zweck, die mit Kalk, mit mechanischen Verunreinigungen und besonders mit Farbstoffen beladene und überladene Kohle, die kein Entfärbungsvermögen mehr hat (für die gleiche Kläre), wieder möglichst in ihren ursprünglichen Zustand zurückzubringen. Dies gelingt natürlich nicht einmal bei chemischer und thermischer Reaktion vollkommen, um wie viel weniger bei alleiniger chemischer Wiederbelebung. Aber die Erfahrung lehrt, daß der regenerierten Kohle doch ein sehr großer Teil ihres ursprünglichen Entfärbungsvermögens zurückgegeben wird und in dieser Höhe auch bei mehrmaliger Wiederbelebung verbleibt. In der Regel dient ein Kochen mit HCl zum Entkalken und ein solches mit $NaOH$ oder Sodalösung zur Entfernung der Farbstoffe. Die Anlage zur Regeneration besteht aus einem Holzbottich mit Rührwerk für die Säuerung und aus einem Eisenblechbottich mit Rührwerk für die alkalische Kochung. Diese Anlage braucht ferner Schlammpressen für die regenerierte Kohle in beiden Stadien. Zum Schluß muß mit heißem Wasser gut ausgelaugt werden, damit die Kohle nicht zu sauer oder zu alkalisch in den Betrieb eingeführt wird.

Wie schon oben ausgeführt wurde, steigt die Anwendung der Entfärbungskohlen in der Raffination des Zuckers mit jeder Kampagne. Besonders in den letzten 10 Jahren ist das Vorurteil gegen sie geschwunden. Von einer grundsätzlichen Gegnerschaft kann heute überhaupt nicht mehr gesprochen werden. Die Vorteile bei der Anwendung der Aktivkohlen gegenüber dem Spodium sind folgende: bei dem außerordentlich viel höheren Entfärbungsvermögen der Aktivkohlen braucht man nur Bruchteile von den Spodiummengen zur gleichen Entfärbung der Klären, wodurch die Substanzbewegung eine viel geringere ist; man kommt mit viel weniger Aussüßwasser aus, verdünnt nicht die Klären. Die Dosierung ist sehr anpassungsfähig, die Arbeit viel schneller u. s. w. Es ist daher erklärlich, daß schon manche Raffinerien ihr Spodiumhaus stillelegten und die Arbeit mit Entfärbungskohlen einführten.

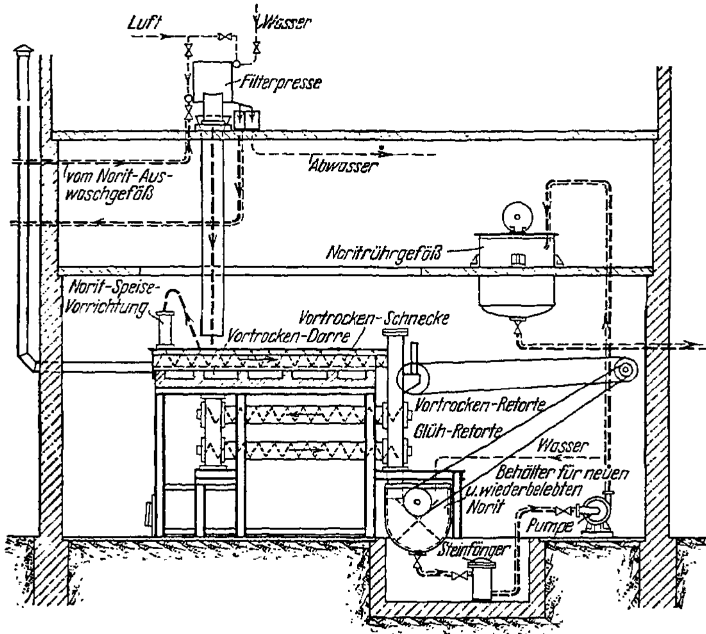


Abb. 282. Wiederbelebung des Norits durch Glühen.

In der Rohzuckerfabrikation ist die Anwendung dieser Kohlen auf Dünn- oder Dicksäfte vielfach örtlich schon mit Erfolg versucht worden, aber zu so durchgreifenden Änderungen im Betriebe wie in der Raffination ist es hier noch nicht gekommen. Die Möglichkeit hierzu besteht aber, da die Entfärbung mit den verschiedenen Aktivkohlen erst auf eine 10jährige Erfahrung zurücksieht, also, gemessen an der Arbeit mit Spodium, eigentlich noch in den Kinderschuhen steckt.

Die Abb. 280—282 geben ein anschauliches Bild von der Arbeit mit Entfärbungskohlen. Was für Norit gilt, gilt für jede andere mit Wasserdampf aktivierte Kohle, z. B. für Hiagenit, Eponit u. a.

Die Entfärbungskohlen leisten mehr als die Klären bloß zu entfärben: sie adsorbieren aus ihnen Aschenbestandteile, Stickstoffkörper, Kolloide, oberflächenaktive Stoffe u. a. und verbessern die Klären daher auch physikalisch, was sich in einer besseren Verkochbarkeit ausdrücken dürfte (s. WOHRYZEK, Tagesfragen aus der Zuckerindustrie, Magdeburg, H. 1 und 5). Im großen ganzen werden aus erster Kläre 60% der Farbstoffe entfernt, aus Sirupklären weniger.

Von den Nachfiltern gelangen die Klären zu Behältern bei den Weißvakuen, in denen sie schließlich verkocht werden.

Verkochen der Kläre.

Den Kochprozeß kann man in folgende 4 Phasen einteilen: 1. Vorkochen, 2. Kornmachen, 3. die Trennung des Kornes, 4. Auskochen. Schließlich das Ablassen.

1. Im Vakuum (Kochapparat) wird Luftleere erzeugt und die Raffinadekläre eingezogen. Die Kläre wird nun eingedickt; sie wirft daher hohe Wellen, die jedoch immer niedriger und träger werden, je mehr die Konzentrierung fortschreitet. 2. Bei ungefähr 86° Bx zeigt die Masse schon „Fadenprobe"; sie läßt sich ziehen, die Kornbildung beginnt und muß nun vom Kocher bis zum Ende geführt werden. Dazu gehört Erfahrung, ein geübtes Auge und Gefühl. 3. Schließlich liegt ein Gemenge von Zuckerkryställchen und Sirup vor, die zu trennen die weitere Kunst des Kochers ist.

4. Das Auskochen hat den Zweck, die feinen, leicht löslichen Krystalle zu entfernen und die zurückbleibenden zu einer homogenen Krystallmasse zu verkochen. Auf Glasplatten werden Proben ausgebreitet; die Krystalle müssen hart, der Sirup dazwischen muß blank sein.

Je nach der zu erzeugenden Ware, Arbeitsweise und Einrichtung wird in jeder Raffinerie verschieden gekocht: feines Korn, grobes Korn mit Mehleinzug oder ohne diesen (das Mehl gibt die Anregekrystalle ab). Ähnliches gilt für die Anwendung von Ultramarin, Indanthren als Blaufarbstoffe und Blankit als Bleichmittel (Bd. VI, 216) zum Schönen der fertigen Ware. Ist der Sud fertig, was nach 1^h meist der Fall ist (100 *dz*), so wird die Verbindung zum Kondensator gelöst, durch den Lufthahn Luft eingezogen und sodann der Sud beim Ablaßventil durch eine Leitung in eine Pfanne mit Rührwerk abgelassen. Durch Zuzug von Kläre hat sie in der Hitze (ungefähr 90^0) solche Konsistenz, daß sie langsam ausfließt. In der Pfanne mit heizbarem Doppelboden läßt man die Füllmasse auf jene Temperatur abkühlen, welche man mit Rücksicht auf ihre weitere Verarbeitung wünscht. Das eingebaute rotierende Rührwerk verhindert das Absetzen von Krystallen (bei Brote-Arbeit).

Die Raffinadefüllmassen haben ungefähr einen Wassergehalt von 10–11%; ihre Reinheit ist der Kläre entsprechend über 99%; sie besitzen fast milchweiße Farbe und bestehen aus lauter kleinen Kryställchen und dem gelblichen Sirup.

Verarbeitung der Raffinadefüllmasse.

Herstellung von Broten. Brote werden heute erzeugt nach dem neueren Zentrifugenverfahren und der älteren, aussterbenden Bodenarbeit. Diese zerfällt in folgende Phasen: 1. Ausfüllen der Brote, 2. Decken der Brote, 3. Nutschen, 4. Trocknen, 5. Beendigungsarbeiten.

1. Aus dem Rührwerk wird die heiße Füllmasse durch Schlauch oder Ausfüllvorrichtung in die auf der Spitze stehenden Broteformen eingefüllt. Die Formen sind aus verzinktem Eisenblech und stehen heute meist direkt auf den Nutschbeeten (Nutschbatterie). Das sind horizontale Gestelle aus Eisenrohren, mit Öffnungen in entsprechendem Abstande; auf jeder Öffnung sitzt eine mittels einer Kautschukdichtung aufgesetzte Brotform, mit der Spitze nach unten. Die Spitze hat eine kleine Öffnung, die vorläufig durch einen kurzen verzinkten Nagel mit breitem Kopf verschlossen ist. Die Nutschbeete stehen in Räumen, die auf 35–40^0 geheizt werden (Zuckerböden).

Nach mehreren Stunden, wenn die heiß eingefüllte Füllmasse sich abgekühlt hat, werden die Nägel entfernt, und nun kann der Grünsirup der Füllmasse bzw. des Brotes durch die Öffnung langsam abtropfen; ist das geschehen, so werden die Brote gedeckt (2). Das Decken besteht darin, das Brot mit gesättigten reinen Zuckerlösungen (Decksirupe und zum Ende Deckkläre, s. S. 831) zu überschichten, diese Deckflüssigkeiten langsam durch das Brot durchsickern und unten bei der Spitze ablaufen zu lassen. Dadurch wird der noch immer unreine Sirup verdrängt und schließlich ganz durch die reine Deckkläre ersetzt. Dann läßt man stehen und alles freiwillig abtropfen. Nun wird mittels einer Luftpumpe in den Nutschbeeten (unter den offenen Brotespitzen) Luftleere erzeugt und so lange genutscht (3), bis der letzte Tropfen Deckkläre aus dem Brot abgesaugt ist. Zwischen dem Ende des Deckens und dem Beginn des Nutschens läßt man eine Pause von 2 Tagen eintreten; in dieser läuft der Sirup vollständig ab, und nur in der Spitze bleiben Reste; dann beginnt das Nutschen. Dabei soll die Temperatur wenig über 20^0 sein, damit die Brotspitzen nicht mitlaufen und die Brote nicht an den Formen ankleben. Das Nutschen geschieht nicht ununterbrochen bis zum Ende, sondern man läßt Pausen eintreten. Die Nutschdauer und das Nutschen hängt ab von der Natur der Füllmasse und vom Grade des Ablaufens vor dem Nutschen (Feuchtigkeit). Im allgemeinen dauert es 18–24^h. Nach dem Nutschen werden die Brote gestürzt, d. h. aus der Form losgelöst, indem man diese stark auf eine harte Unterlage mit ihrer Basis schlägt. Weitere Einzelheiten s. S. 828.

Die Zentrifugenarbeit leistet in 1^h dasselbe, was die Bodenarbeit (Decken, Nutschen, Stürzen) in 5–7 Tagen. Bei Kleinbroten dauert das Ausschleudern gar nur $^3/_4{}^h$. Für die Zentrifugenarbeit kocht man schärfere Sude als für die Bodenarbeit und füllt sie in Formen, die in Wägelchen stehen; die letzteren tragen auf der Grundfläche stehende Nägel, die die Öffnungen der Formen verschließen. Die Wägelchen kommen zunächst in das heiße Füllhaus, wo sie langsam abkühlen. Durch diese Abkühlung krystallisiert an der Oberfläche Zucker aus, bildet Krusten, und ebenso steigt Feinkorn hinauf. Durch das „Mischen“ mit Spateln wird die Füllmasse homogen gemacht und dieses Mischen im ganzen 3mal nach ungefähr je 1^h wiederholt. Kleinbrote werden gleich nach dem Ablassen gemischt. Hierauf gelangen die Brote in das kalte Füllhaus zur weiteren Abkühlung (große 6–7, kleine 3–4^h) und werden dann auf den Formenwägelchen in das Zentrifugenlokal gefahren.

In den Brotezentrifugen (Abb. 283) werden die abgekühlten, teilweise fest gewordenen Brote samt Formen eingesetzt und der Grünsirup sowie Decksirup durch die rasche Umdrehung der Zentrifuge (400—500 in der Minute) ausgeschleudert. Der Decksirup und die Deckkläre werden beim Trichter *Z* in bestimmten Mengen und Zeitabständen eingefüllt, erfüllen den Deckapparat und werden durch die Fliehkraft in die Brote hinein- und durchgedrückt. Sie nehmen den unreineren Sirup mit und verlassen die Form an der geöffneten Spitze, ganz wie bei der Bodenarbeit, aber wesentlich rascher. Die Brotezentrifugen sind meist für das Einsetzen von 16 Großbroteformen oder 30 Kleinbroteformen gebaut. Es gibt eigene Großbrotezentrifugen und eigene Kleinbrotezentrifugen. Die Lauftrommel trägt die Formenhülsen, in die die Formen mit der Spitze nach außen hineingesteckt werden; korrespondierend der Spitze trägt die Lauftrommel an ihrem Mantel eine Öffnung für den abfließenden Sirup. Die Lauftrommel läuft in einem Schutzmantel, an dessen innerer Seite die Sirupe herunterfließen und in Rinnen gelangen, die seitlich unter den Zentrifugen angebracht sind. Die Zentrifugen haben Riemenantrieb oder sind unmittelbar mit einem Elektromotor gekuppelt.

Sind die Brote eingesetzt und die Zentrifuge in Drehung (400 Touren), so läuft der erste Sirup — Grünsirup — ab. Dann deckt man zuerst mit Decksirupen, d. s. Ablaufsirupe von der Brotearbeit, und zum Schluß mit der reinen Deckkläre bei etwa 500—550 Umdrehungen; dann läßt man die Brote trocken schleudern, die Zentrifuge wird abgestellt und entleert. In diesem Stadium entsprechen die Zentrifugenbrote den Bodenbroten nach dem Nutschen. Die weiteren Arbeiten sind bei beiden Verfahren gleich.

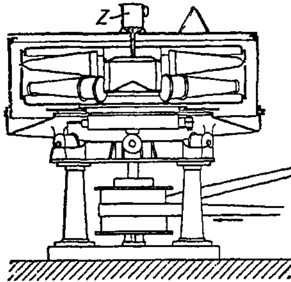


Abb. 283.
Zuckerbrotzentrifuge.

Sowohl die Boden- als auch die Zentrifugenarbeit hängt von so viel Umständen ab, daß es hier nicht möglich ist, die Einzelheiten der praktischen Durchführung mehr als anzudeuten. Bei beiden Arbeiten werden weiße, feuchte Brote in den Formen erhalten. Zuerst werden sie gestürzt, d. h. aus den Formen genommen, indem man diese stark auf eine harte Unterlage mit ihrer Basis schlägt, dann wird ihnen auf einer Spitzenabdrehmaschine die Spitze abgedreht und nach erfolgter Trocknung mit einem Bodenfräser der Boden der Brote geebnet. Die Trocknung der Brote erfolgt in „Stuben" auf Holzgestellen bei langsam ansteigender Temperatur von 30—55°. Nach Beendigung der Trocknung (8 Tage) werden sie langsam abkühlen gelassen. Besser wirkt die Trockenstube, wo die mit Broten gefüllten Wagen in „Trockenschläuche" geschoben und mit erwärmter Luft getrocknet werden, oder die Trocknung unter Vakuum (s. Trockenapparate, Bd. **IX**, 188). Die trockenen, abgekühlten Brote werden in der bekannten Umhüllung verpackt, eingelagert und als Groß- oder Kleinbrote mit 12 bzw. 5,5 *kg* Gewicht in den Handel gebracht. Für Übersee werden noch kleinere Brote erzeugt (2—3 *kg*).

Wieviel fertige, eingepackte Brote man aus einer bestimmten Menge Füllmasse bekommt, hängt von vielen Umständen ab. Die Brote können im Füllhaus „sich verkühlen", schlecht gemischt worden sein; die Deckkläre kann zu schwach, sie kann zu stark sein; im ersten Fall löst sie Zucker auf, man erhält ausgefressene Brote, im zweiten Fall gelbe, unausgedeckte. Manche Brote werden erst in der Trocknung zum Ausschuß, weil die Fehler sich oft erst beim trockenen Brot zeigen. Man kann ungefähr 60% trockene, gefräste, kurz fertige Brote auf Füllmasse rechnen.

Die Sirupe der Zentrifugenarbeit werden in manchen Raffinerien getrennt aufgefangen, in manchen nicht. Der erstablaufende Grünsirup kommt in die zweite Kläre, der Sirup von der Deckkläre kommt zurück zum Decken (Sirupdecke); so erspart man viel von der teuren Deckkläre, deren Bereitung auf S. 831 geschildert ist.

Linsbauers Untersuchung gewährt einen guten Überblick über die Massenbewegung und Ausbeute bei der Zentrifugenbrotearbeit:

Erzeugungsstadien	Kilogramm			Prozent Ausbeute			Verbrauch an Deckzucker	
	Gewicht	Polar.-Zucker	Trockensubstanz	von der Füllmasse	von dem Polar.-Zucker	von der Trockensubstanz	% auf Füllmasse	% auf Polar.-Zucker
Grünes Brot	21,07	19,17	19,26	100,–	100,–	100,–	21,24	23,34
Gekratztes Brot . . .	20,08	18,27	18,35	95,30	95,30	95,30	22,28	24,51
Geschleudertes Brot . .	14,52	14,07	14,07	68,91	73,39	73,05	30,82	31,81
Abgespitztes Brot . . .	14,33	13,89	13,89	68,01	72,46	72,11	31,23	32,22
Getrocknetes	13,89	13,89	13,89	65,92	72,46	72,11	32,22	32,22
Fertiges	13,60	13,60	13,60	64,55	70,94	70,61	32,90	32,90

In neuerer Zeit ist ein drittes Verfahren der Broteerzeugung in Aufnahme gekommen. So wie Würfel durch Pressen von Würfelmehl dargestellt werden können, so können auch Preßbrote oder Stampfbrote erzeugt werden. Es gibt dafür verschiedene Brotepressen; bei allen wird in starke Bronzeformen das abgewogene Preßgut — s. Würfelmehl — eingefüllt und dann durch automatische Pressung das Gut zusammengedrückt. Die Brote sind nachher noch feucht, weich und nicht transportfähig. Sie werden vorsichtig getrocknet und haben ein schönes Aussehen. Die Preßbrotearbeit ist die einfachste der 3 in Anwendung stehenden Methoden; ihre Zukunft hängt von der Leistungsfähigkeit der Pressen und ihrem zuverlässigen Funktionieren ab. Wenigstens genannt seien folgende Methoden oder Verfahren: J. Kořán-Zielecky, Presse von Hruška, Methode von Gutwirt (Stampfbrote) und die Brote nach der Schüttelmethode von Kratochvil.

Erzeugung der Würfel. Für diese gibt es verschiedene Verfahren. Manche bestehen darin, die Füllmasse in passenden Zentrifugen auszuschleudern und zu decken. Wie Abb. 284 zeigt, werden durch passende Einsätze in der Zentrifuge Zuckerplatten erzeugt, die nach dem Trocknen durch Streifensägen in Streifen geschnitten und dann geknippt werden. Je nach der Stellung der Einsätze und Sägeblätter werden die verschiedenen Würfelgrößen erzeugt.

Die Zentrifuge Abb. 285 hat eine feste Achse, die Trommel faßt gewöhnlich 14 Einsatzkästen *k*, welche durch Einführungsstücke *e* in ihrer Lage gehalten werden. Die Trommel ist ferner mit dem aufklappbaren Deckel *d* versehen. Die Einsatzkästen sind 2teilig und mit besonders geformten Streifenelementen versehen (Abb. 284).

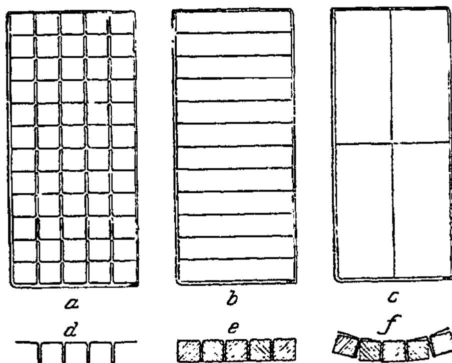


Abb. 284. Einsatzkästen für Abb. 285. *a* Aufriß eines Kastens für Streifen, *b* für Platten, *c* für Blöcke; *d* Streifenelement; *e* Streifenelement mit Zuckerstreifen; *f* von Hand gebogenes gefülltes Streifenelement.

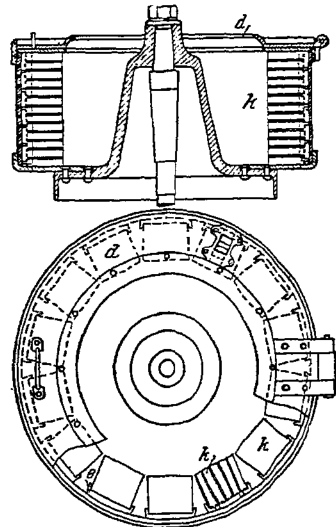


Abb. 285. Zentrifuge zur Erzeugung von Stangenzucker der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt, Braunschweig.

Die aus den Zentrifugen kommenden Kästen werden auseinandergenommen, wodurch die Streifenelemente frei werden. Durch geringes Biegen (Abb. 284 *f*) dieser Elemente lassen sich die Zuckerstreifen leicht entleeren.

Würfel, die nach dem eben beschriebenen Verfahren erzeugt werden, nennt man gewachsene oder gegossene Würfel. Es gibt mehrere Verfahren dieser Art. Während nach Abb. 285 in dem Zentrifugeneinsatz horizontal liegende Platten erzeugt werden, stehen diese senkrecht im Verfahren nach SCHRÖDER, AELAND u. a. Die Trommeleinsätze werden außerhalb der Zentrifuge gefüllt, die Füllmasse darin abkühlen gelassen, die Einsätze dann mittels mechanischer Vorrichtungen (Kran) in die Lauftrommel eingesetzt, zuerst der Grünsirup ablaufen gelassen und dann im Laufen gedeckt. Im Prinzip ist diese Arbeit identisch mit der Zentrifugenbroteerzeugung; nur hat man zum Schluß keine konischen Brote, sondern Platten. Nach Beendigung des Deckens folgt das Ausschleudern, dann das Herausheben des Einsatzes und Trocknen der Platten. Diese werden dann zerschnitten und geknippt.

Abb. 286. Zuckerpresse mit rotierendem Tisch der BRIEGER MASCHINENFABRIK PZILLAS, G. M. B. H., Brieg (Schlesien).

Nach anderem Prinzip erfolgt die Herstellung der Preßwürfel nach PZILLAS. Die Würfelfüllmasse wird in Zentrifugen ausgeschleudert, mit Wasser oder Deckkläre gedeckt und auf einen Wassergehalt von unter 2% weiter geschleudert. So erhält man das Würfelmehl, das eigentlich nur die Kryställchen der Füllmasse darstellt. Dieses wird auf einer Presse zu Würfelstangen gepreßt; diese werden getrocknet und dann auf den Knippmaschinen (Abb. 287) zu den bekannten plattenförmigen Würfeln geknippt.

Die Würfelpresse (Abb. 286) ist nach dem Prinzip der Drehtischpresse (Bd. VII, 89) gebaut und gibt 4×7 Zuckerstangen von gewünschtem Format, z. B. 188×23×23, in kleineren Dimensionen 188×23×16 *mm* u. s. w. In 24^h kann sie 50 *dz* Würfel pressen. Die Stangen werden durch einen Mitnehmer (Abstreifer) auf vorgelegte Trockenbrettchen geschoben und mit den Brettchen getrocknet.

Die Würfeltrockenbrettchen (in Abb. 286 am Vorlegetisch gezeigt) werden in Trockenwägelchen aufgeschichtet und in die Trockenstuben (Trockenschläuche) eingefahren; dort werden sie mehrere Stunden durch heiße Luft bei bis 55° getrocknet, dann langsam abkühlen gelassen und den Knippmaschinen zugeführt.

Die Knippmaschinen (Abb. 287) bestehen aus 2 gegenüberstehenden Messern, die sich in einer Vertikalebene einander entgegen bewegen und die durchgeschobenen Würfelstangen oben und unten ritzen (knippen), wodurch die plattenförmigen Würfel abgesprengt werden. Diese werden sodann mit der Hand oder automatisch in Kartons oder Kisten gepackt. Am bekanntesten sind die Packungen in Kisten zu 50 *kg* netto oder in Kartons zu 5 *kg* brutto. In jüngster Zeit werden auch vielfach Würfel in Kartons zu 2 und sogar zu nur 1 *kg* gepackt — um den Haushaltungen entgegenzukommen — das soll auch zur Hebung des Zuckerkonsums (s. S. 849) beitragen.

Die Würfel sind heute die beliebteste Form des Verbrauchs im Haushalt. Sie kommen als große oder kleine Würfel in den Handel. Die großen in Formaten von 28×20 *mm*, 23×23 *mm*,

23 × 20 *mm*, 22 × 27 *mm*, die kleinen 20 × 20 *mm*, 20 × 16 *mm* u. a. Die Breite der Würfel ist durch die Formen gegeben, die Höhe kann nach Belieben innerhalb 12—40 *mm* geändert werden. Die Dicke der „Würfel", die eigentlich flache Prismen sind, hängt von der Länge der Würfelstangen und der Anzahl ab, in die man die Stangen knippen läßt, z. B. 188 *mm* lang, in 20 Würfel geknippt.

Eine wichtige Eigenschaft der Würfel ist ihre leichte Löslichkeit, falls nicht ausdrücklich schwerlösliche (polnische) Würfel gewünscht werden. Je höher die Pressung, desto dichter, desto schwerer löslich die Würfel. Man hat es aber durch entsprechende Einstellung des Preßstempels in der Hand, die Löslichkeit der zu erzeugenden Würfel festzulegen. Auch der Wassergehalt des Würfelmehls beeinflußt die Löslichkeit; je größer der Wassergehalt (bis 3%), desto schwerer löslich die Würfel, weil ein feuchtes Gut sich fester preßt (zusammenschließt) als ein trockeneres. Das Würfelmehl muß vor der Pressung von Krusten und Knoten automatisch befreit werden; bei dieser Gelegenheit werden auch ev. vorhandene Fremdkörper entfernt (Nägel, Schrauben), die sonst die Presse beschädigen würden.

Verarbeitung der Ablaufsirupe. Sowohl die Arbeit auf Brote als auch auf Würfel ergibt Ablaufsirupe mit immer steigender Reinheit. Diese können — je nach Reinheit — für sich oder gemischt weiterverarbeitet werden. Sie ergeben eine Sekunda- oder Sirupkläre, die auch entfärbt wird. Die filtrierte Kläre, die schon gelber als die Raffinadekläre ist, kann nun genau wie diese auf Brote oder Würfel verkocht und verarbeitet werden (Sekundaware). Sie kann aber auch zur Erzeugung anderer Sorten dienen. Auf sog. Pilézentrifugen wird die Füllmasse zu segmentartigen Stücken ausgeschleudert und mit Dampf gedeckt. Man erhält so Stücke, die als Industriezucker Verwendung finden. Zum Teil dienen sie als Deckzucker. Dieser wird in heißem Wasser gelöst, die Kläre zunächst filtriert und dann auch entfärbt und gekühlt. Die so erhaltene Deckkläre stellt eine gesättigte, fast chemisch reine Zuckerlösung dar, die zum Ausdecken der Brote oder Würfel verwendet wird. Ihre Dichte und Temperatur hängt vom Zweck ab, für den sie bereitet wird. Die Dichte ist gewöhnlich 35—36° *Bé*, ihre Temperatur 40° (kalt 67—68° Bx). Beim Decken verdrängt sie den den Krystallen anhaftenden Sirup, ohne den Zucker selbst zu lösen. Bei ihrer Bereitung wird sie meist mit Indanthren oder Ultramarin gebläut und so die Ware verschönt.

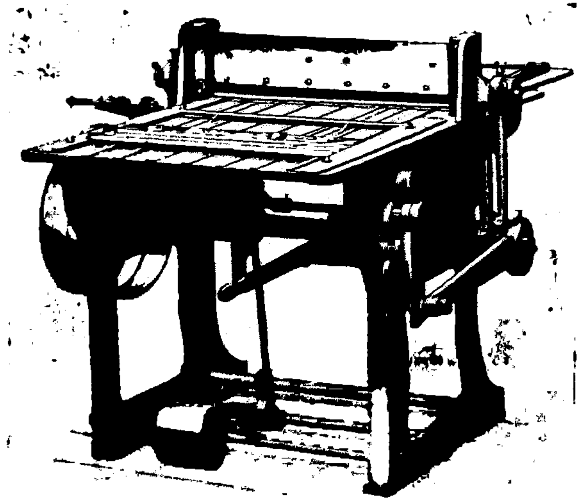


Abb. 287. Knippmaschine für Zuckerstreifen für Handpackung oder Sackfüllung der Brieger Maschinenfabrik Pzillas, G. m. b. H., Brieg (Schlesien).

Da zur Herstellung der Deckkläre, auch Liker genannt, fertiger, verkaufsfähiger Zucker angewendet werden muß, muß die Betriebsleitung trachten, mit so wenig Deckkläre wie möglich auszukommen, ohne die Beschaffenheit der weißen Ware zu vermindern. In erster Linie sollen wirkliche Abfälle von Broten und Würfeln herangezogen werden und dann erst der Deck- (Pilé-) Zucker. Eine strenge Kontrolle des Deckklärenverbrauchs ist notwendig, und immer sollen nur abgemessene Mengen an Deckkläre zur Verwendung kommen. Es sind daher bei den Brote- oder Würfelzentrifugen Meßgefäße für Deckkläre aufgestellt.

Aus derselben Sirupkläre oder aus den Abläufen (Sirupen) der Piléarbeit, welche als dritte Kläre oder zweite Sirupkläre entfärbt werden und noch dunklere,

gelbere Sirupkläre geben, wird Krystallzucker (Granulated) gekocht. Dies geschieht ähnlich wie beim Rohzucker (nur werden Blaufarbstoffe zugesetzt); die Krystallzuckerfüllmasse wird in Sudmaischen abgelassen, gerührt und heiß geschleudert. Nach Ablaufen des Sirups wird mit Dampf gedeckt, die Krystalle werden rein weiß geschleudert und sodann gekühlt und sortiert. Besonders fein- und gleichkörniger Krystallzucker (Castor) ist im Auslande beliebt.

Rohzuckerfabriken erzeugen aus Rohzuckerfüllmasse einen Krystallzucker, auch Sandzucker genannt. Diese Erzeugung ist gewissermaßen eine Affination (s. d.) von sorgfältiger gekochten Füllmassen oder von schönem Rohzucker (homogene Krystalle, kein Feinkorn), meist mit Dampf. Die Füllmassen werden für Krystallzuckererzeugung mit Einzug von Ultramarinblau vor der Kornbildung gekocht. Der ablaufende Sirup ist schon zu dunkel, um noch auf Raffinade verarbeitet zu werden. Gemischte Fabriken leiten ihn in den Dicksaft bzw. verkochen ihn auf Rohzucker, reine Raffinerien kochen daraus einen Siruprohzucker, der affiniert wird und zu Sirupklären verwendet werden kann.

Art der Füllmasse	% Wasser der Füllmasse	Ausbeute %
Cubes-Füllmasse	7–8	68–72
Brote (grobkörnig, Concassé) . .	8–9	67–70
Brote (feinkörnig)	9–10	64–67
Würfel (mit Wasserdecke) . . .	10–11	40–50
Würfel (mit Deckkläre gedeckt)	$10^1/_2$—11	50–55
Krystallfüllmasse (grobkörnig) .	10–11	45–50
Pilé-Füllmasse	10–11	38—42

Die einzelnen Arten der Füllmassen geben verschiedene Ausbeuten an Schleudergut oder Weißware, wie nebenstehende Zusammenstellung zeigt.

Kandiszucker. Das ist Zucker in großen, gut ausgebildeten Krystallen von hoher Reinheit und Schönheit, farblos oder gelb. Die Füllmasse wird zur schwachen Fadenprobe verkocht und in die sog. Potten, d. s. Gefäße aus Kupfer oder verzinktem Eisenblech, gefüllt; in diesen sind Zwirnfäden quer gespannt, an welchen sich der Zucker beim Abkühlen der Masse durch Krystallisation in Ruhe langsam ausscheidet. Der Sirup wird nach Beendigung der Krystallisation (Abkühlung auf 30–35°) abgegossen; die Krystalle werden abgewaschen und getrocknet. Nach einer neueren Methode wird Kandis auch durch Krystallisation in Bewegung erzeugt (s. Bd. VI, 828).

Der Ablauf vom Siruprohzucker dient zur Gewinnung von Nachprodukten wie in der Rohzuckerfabrikation. Die Nachproduktzucker werden entweder als solche verkauft, oder sie werden affiniert, geklärt und für sich oder gemischt mit besseren Klären auf weiße Ware verarbeitet. Vom Nachprodukt läuft zum Schluß ein Sirup ab, für den das schon auf S. 815 Gesagte gilt. Er ist Melasse von den gleichen Eigenschaften wie die Melasse der Rohzuckerfabriken. Man erhält meist 8–10%, auf Einwurf gerechnet; sie entstammt zur Hauptsache dem dem Rohzucker anhaftenden und durch die Raffination abgewaschenen Sirup. Ihre Zusammensetzung s. Bd. I, 662.

Das Zuckermehl des Handels erhält man durch Zerkleinern und Vermahlen verschiedener Abfälle bei der Brote- und Würfelerzeugung sowie aus Ausschußbroten und -Würfeln in Brechwerken und verschieden konstruierten Mühlen und Sortieranlagen.

Je nach den zu verarbeitenden Zuckersorten, den zu erzeugenden Sorten und der Größe der täglichen Erzeugung sind die „Zuckermühlen" einfache, kleine bis sinnreich gebaute, große Anlagen, mit Vorbrechern (für Stückenzucker, Platten, Pilé, Concassé), Schrotern und Feinmahlanlagen, die entweder (bei kleineren Anlagen) Schlagstiftmühlen, Exzelsior-, Perplexmühlen oder bei größeren Anlagen Walzenstühle mit Sortier(Sicht)apparaten, wie Plansichter, Windsichter u. dgl. sind.

Alle diese Anlagen bergen die Gefahren der Staubexplosionen (Bd. IX, 606) in sich und müssen zum Schutze gegen diese mit passenden Entstaubungsanlagen versehen sein. Zuckerstaub ist sehr entzündlich; seine Entzündungstemperatur wird (von verschiedenen Autoren) auf 410–540° angegeben, seine untere Staubdichte sind etwa 22 *g* in 1 m^3 Luftgemisch. Die ganze Mahlanlage

muß dem vorliegenden Zwecke angepaßt sein — eine Getreidemühle z. B. entspricht nicht den heutigen Anforderungen an die Erzeugnisse (je nach Feinheit: Puder, Mehl, feiner und grober Grieß, Castor, Patentmehl u. s. w.) und Sicherheit. Ursachen der Staubexplosion, Vorbeugungsmaßnahmen s. Staubexplosion (Bd. IX, 606); wegen der Einrichtung und Apparatur s. Zerkleinerung (Bd. X, 587), Phosphatmüllerei (Bd. IV, 33, 34, Abb. 42, 43) und Erdfarben (Bd. IV, 470, Sichtmaschinen). Am besten wird der anfallende Zuckerstaub durch Wasserniederschlagung beseitigt und die Lösung in den Betrieb zurückgeführt.

Ergebnisse der Raffination.

Die Raffination verläuft in jeder Raffinerie nach einem anderen Arbeitsplan, je nach Einrichtung, Größe, den zu erzeugenden Sorten, Lage auf dem Zuckermarkt u. s. w.

Die Ausbeuten, d. i. die erhaltene weiße Ware, bezogen auf den verarbeiteten Rohzucker, hängen auch von den oben genannten Faktoren und der Beschaffenheit des Rohzuckers ab. Je mehr feine Sorten (Würfel, Brote) erzeugt werden, desto kleiner ist im allgemeinen die Ausbeute.

Das Rendement (s. S. 813) des Rohzuckers gibt die theoretische Ausbeute an weißer Ware an. Ein Zucker mit z. B. 90% Rendement gäbe theoretisch für je 100 *kg* Rohzucker 90 *kg* weißen Zucker und 10 *kg* Melasse. Infolge der auftretenden Verluste während der Raffination (mechanische und chemische Verluste) kann jedoch das Rendement nie erreicht werden. Ausnahmen und sogar Plusrendements zeugen nur für die Unzuverlässigkeit dieses Wertmessers.

Die Zuckerverluste entstehen auf die gleiche Weise wie in Rohzuckerfabriken (s. d.); sie werden auch in chemische und mechanische eingeteilt. Verluste entstehen durch Erwärmen, Erhitzen und Verkochen von Klären, Füllmassen und Sirupen. Auch örtliche Überhitzungen sind nicht zu vermeiden. Mechanische Verluste, Überspritzen, Zerstäuben beim Auflösen und Filtrieren; im Füllhause und bei den Endarbeiten an Broten, Würfeln u. s. w. Dazu kommen ungenaues Abwägen des Rohzuckers, Verluste an den Säcken, Verluste in Absüßwässern und Schmutzwässern. Es kann auch Inversion (s. S. 779) vorkommen, die zu Zuckerverlusten Anlaß gibt. Alkalische, heiße Arbeit vermindert die Gefahr oder bannt sie ganz.

Mit den Verlusten hängen die Ausbeuten zusammen. Nach vorliegenden Angaben hätte eine Raffinerie aus dem verarbeiteten Rohzucker mit 89,37% Rendement eine Weißausbeute von 88,76% Weiß und 10,58% Melasse erzielt. Rendementverlust 0,61%. Andere Verlustzahlen werden in folgender Höhe ausgewiesen: 1,0%, 1,36%. Nach MOLENDAS Angaben für 3 Kampagnen sei schließlich angeführt:

	I	II	III
Einwurf.			
Polarisation	94,75	94,81	94,72
Rendement	87,83	89,09	89,39
Ausbeute.			
Polarisationszucker als Netto-Weißausbeute	88,97	89,62	89,57
Polarisationszucker in Melasse- und Osmosewasser	4,49	4,10	3,97
Polarisationszucker als Raffinationsverlust	1,29	1,09	1,18
Polarisation des Einwurfes	94,75	94,81	94,72

Der Dampf- bzw. Kohlenverbrauch der Raffinerien ist ein ebenso wichtiger Posten für die Gestehungskosten wie in der Rohzuckerfabrik, das Kesselhaus also auch eine sehr wichtige Station für den Betrieb und die Betriebskontrolle. Für die Raffinerien lassen sich nicht so leicht Durchschnittszahlen für Dampf- bzw. Kohlenverbrauch wie in Rohzuckerfabriken geben, weil nicht 2 Raffinerien gleich arbeiten. Analog den Rohzuckerfabriken, die als Rechnungsbasis 100 *kg* Rüben nehmen, rechnen reine Raffinerien auf 100 *kg* Rohzucker (Einwurf).

Im nachfolgenden eine Zusammenstellung von Dampf-, Kohlen- und Spodiumverbrauch für Raffinerien mit angeführter Arbeitsweise (LANGEN, Magdeburg 1916).

Nr.	Arbeitsweise und erzeugte Sorten	Dampf	Kohle	Spodium
			kg/%	
1	50% Würfel, Brote; 50% Rohkrystall (Sandzucker)	162,5	18,5	25
2	50% „ „ 25% Krystall, 25% Sandzucker . . .	181	20,5	11,9
3	50% „ „ 35% „ 15% „ . . .	198	22,4	9,3
4	62½% „ „ 37½% „	242,5	27,5	18,3
5	100% „ „ gemahlene Raffinade	280	31,7	40,2
6	Wie 5, jedoch ohne Knochenkohle	237	27	–

Außer den bisher genannten harten Zuckersorten gibt es auch flüssige (1–4), klebrige (5) und pulverförmige (6) Sorten:

1. Invertzucker, d. i. durch Säure nahezu vollständig invertierter Zucker.
2. Flüssige Raffinade, d. i. etwa zur Hälfte invertierte Zuckerlösung.
3. Speisesirupe, z. B. Kandissirup, Speisesirup aus Melasse, oft mit Stärkesirup (s. Stärkezucker) versetzt.
4. Rübensaft (Rübenkraut, Rübensirup).
5. Sucre concret.
6. Vollzucker.

1. Invertzucker. Durch Behandlung mit Säuren unter Erwärmen zerfällt der Rohrzucker in seine Komponenten Glucose und Fructose (s. Bd. V, 432): $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Der Invertzucker ist also das Endprodukt der Inversion (s. S. 779). Für die Inversion sind alle organischen und unorganischen Säuren geeignet; jede Säure hat ihr spezielles Inversionsvermögen. Die organischen Säuren haben zwar eine geringere Kraft, geben aber reinere Invertzuckerlösungen. In der Praxis wird die Inversion meistens mit Wein- oder Citronensäure durchgeführt. Frisch bereitet, ist der Sirup klar und durchsichtig, trübt sich aber mit der Zeit durch Auskrystallisieren der Dextrose. Für den Handel braucht man aber klarbleibende Produkte, weil das Trübwerden oder gar Erstarren für den Kleinhandel Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Zusatz von 10–20% Stärkezuckersirup behebt dieses Übel.

2. Flüssige Raffinade. Diese Bezeichnung ist nur als eine Handelsbezeichnung (Marke aufzufassen; sie hat mit „Raffinade" nichts gemein. Dieses Produkt bleibt stets klar, wird nicht trüb, weil die Rohrzuckermenge der gleichen Invertzuckermenge ein Löslichkeitsgleichgewicht bietet. Beide Zuckerarten erhöhen gegenseitig ihre Löslichkeit; es krystallisiert daher kein Bestandteil aus.

Eine solche „flüssige Raffinade" hatte 76° Bx, Invertzucker 39%, Saccharose 37,5%, Asche 0,12%. Auf 100 Tl. Rohrzucker entfallen 104 Tl. Invertzucker. In einer nicht klarbleibenden flüssigen Raffinade war dasselbe Verhältnis 100:159.

3. Speisesirupe. Diese sind prinzipiell nicht verschieden von der „flüssigen Raffinade". Diese Sirupe bleiben auch bei 76° Bx klar; man kann sie (nach HERZFELD) entweder so bereiten, daß man unvollständig invertiert, oder man kann vollständig invertierte Sirupe von 60° Bx herstellen und darin nach dem Neutralisieren, kalt oder warm, so viel Rohrzucker lösen, daß dadurch Sirupe von 75–76° Bx entstehen. Das fertige Produkt darf nicht sauer reagieren.

Für die eben genannten Handelsprodukte gibt es keine einheitliche Namensgebung. Sie alle stehen dem „künstlichen Honig" mehr oder weniger nahe.

4. Rübensaft (Rübensirup) wird direkt aus Rübendiffusionssaft ohne jede weitere Reinigung durch Verdampfen gewonnen (Saftfabriken). Die Rübensäuren wirken invertierend; das Produkt hat 78–79° Bx. Ausführliche Angaben über seine Herstellung s. B. BLOCK, Rübensirup, seine Herstellung, Beurteilung und Verwertung. Leipzig 1920. Bemerkenswert ist, daß schon ACHARD im Jahre 1812 eine Anweisung zur Herstellung von Rübensirup gab.

5. Dem Rübensirup verwandt ist der „sucre complet" oder „sucre concret", der bald nach dem Kriegsende von KESTNER u. a. in Frankreich in kleinen landwirtschaftlichen Zuckerfabriken hergestellt und propagiert wurde. Er ist stärker krystallisiert – fast Füllmasse – als der Rübensirup. Obwohl er eine Zeitlang in Frankreich wenigstens örtlich genossen wurde (Konfituren, Schokolade), dürfte er heute fast vergessen sein.

6. Vollzucker. Dieser ist ein gelbbräunliches feines Pulver, das entsteht, wenn man Dicksaft – ohne gründliche Reinigung des Rohsaftes – durch geeignete Düsen zerstäubt und in heiße Luft einbläst. So erhält man die Trockensubstanz in Pulverform. Sie ist nährstoffreicher als die Raffinade, in der gewisse einseitige Ernährungsapostel einen „Nährsalzräuber" sehen. Bis heute hat der Vollzucker keine größere Bedeutung erlangt.

Melasseentzuckerung. Die Melasse, Rohfabrik- und Raffineriemelasse, findet Verwendung als Futtermittel, als Rohprodukt für die Spiritusindustrie (Bd. I, 662) und zur Entzuckerung. Nach der Definition für die Melasse kann der darin enthaltene Zucker auch unter den für die Krystallisation günstigsten Bedingungen nicht

mehr auskrystallisieren. Wenn auch die Melassen des Handels diesem Begriff nicht entsprechen — man begnügt sich aus praktischen Gründen nur mit einer mehr oder weniger großen Annäherung —, so wird daraus Zucker nur durch besondere Verfahren und in besonderen Anstalten gewonnen.

Da der Zucker der Melasse nur durch physikalische und chemische Einwirkungen des angehäuften Nichtzuckers am Krystallisieren gehindert wird, so kann man ihn erst dann zum Krystallisieren bringen, wenn man die Nichtzuckerstoffe ganz oder teilweise beseitigt hat. Dies geschieht entweder mittels Osmose nach den hier auf S. 785 und im Bd. III, 644 besprochenen Grundsätzen, oder man macht von der Fähigkeit des Rohzuckers, unlösliche Verbindungen (Saccharate) zu bilden, Gebrauch und bringt den Zucker in dieser Form zur Abscheidung. Nach diesem Prinzip arbeiten das Kalkverfahren und das Strontianverfahren.

Die Melasseentzuckerung hat heute nicht mehr ihre frühere Bedeutung; sie wurde früher fast allgemein geübt, beschränkt sich aber heute nur auf wenige Anstalten. Im Jahre 1918 arbeiteten nur 6 Fabriken nach dem Kalkverfahren und 2–3 nach dem Strontianverfahren. Die Osmose hat heute als Entzuckerungsverfahren keine Bedeutung mehr.

Für das Osmoseverfahren wurden Filterpressen benutzt, deren Rahmen mit Pergamentpapier bespannt war. Zwischen je 2 mit Melasse gefüllten Rahmen befand sich ein mit Wasser gefüllter Rahmen. Bei der Osmosearbeit sollen möglichst viel Nichtzuckerstoffe in das Wasser übergeführt werden. Die Apparate wurden früher von der HALLEschen MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI, Halle a. d. S., von der MASCHINENFABRIK BREITFELD DANEK & Co., Prag-Karolinenthal (Osmogen-Rapid von FUCHS), gebaut.

In welchem Maße die Entzuckerung der Melasse überhaupt abgenommen hat, geht aus folgenden Verarbeitungsziffern für Deutschland hervor: 1891/92 2600000 *dz*, 1910/11 1987000 *dz*.

Die Aufhebung der Rübensteuer sowie die Lage des Zuckermarktes bewirkten diesen Rückgang.

Kalkentzuckerung. Dasselbe gilt auch für die beiden folgenden Verfahren, die das gemeinsam haben, daß sie den Zucker in fester Verbindung mit Kalk zur Abscheidung (Ausfällung) bringen und diese Verbindung wieder in Zucker und den anderen Bestandteil zerlegen. Das älteste derartige chemische Entzuckerungsverfahren wurde unter der Bezeichnung Elution 1870 von SCHEIBLER eingeführt und bestand in der Umwandlung von Zucker in festes Tricalciumsaccharat. Da dieses durch kaltes Wasser zerlegt wird, laugte SCHEIBLER den Melassekalk mit 35%igem Alkohol systematisch aus und gewann aus dem zurückbleibenden Zuckerkalk durch Saturation mit Kohlendioxyd den reinen Zucker, u. zw. 30–35 Tl. aus 100 Tl. Melasse. Die Elutionslaugen mußten behufs Wiedergewinnung des Alkohols destilliert werden, und der Rückstand wurde als Dünger oder auf Schlempekohle verarbeitet. Das Verfahren ist als solches verlassen.

Eine Verbesserung stellt die Ausscheidung nach STEFFEN dar. STEFFEN hat beobachtet, daß, wenn man aus einer verdünnten Melasselösung (7% Zuckergehalt) den Zucker statt mit 3 *Mol.* durch 8 *Mol.* Kalkhydrat ausfällt, sich das aus Tricalciumsaccharat und überschüssigem Ätzkalk bestehende Gemisch durch kaltes Wasser auswaschen läßt, ohne daß Zucker in Lösung geht. Wichtig ist die Verwendung von feinstem Ätzkalkpulver, Kühlmaischen, welche eine Abführung der Reaktionswärme gestatten, und Vermeidung von Temperaturen über 15^0. Das ausgefällte Saccharat und der ungelöste Ätzkalk werden in Filterpressen abgepreßt und gewaschen und gehen in die Rohzuckerfabrik, wo sie an Stelle von Scheidekalk verwendet werden. Das Verfahren benötigt große Mengen von Kühlwasser und gibt sehr dünne Abfallaugen. Man kann auch derart verfahren, daß man nach dem Abschleudern des Rohzuckers den gesamten Ablauf in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Maische mit 3% feinst gemahlenem *CaO* auf 100 *kg* Rüben versetzt, den Niederschlag filtriert, auswäscht und zur Scheidung verwendet. Auf diese Weise entstehen nur Rohzucker und die Waschlaugen, welche fortfließen, aber keine Melasse. Ein Nachteil dieser Ausscheidung ist der vollständige Verlust der Nichtzuckerstoffe der Melasse, da infolge der starken Verdünnung der Laugen Eindampfen sich nicht lohnt.

Strontianentzuckerung. Trägt man in eine kochende Zuckerlösung oder Melasse Krystalle von Strontiumhydroxyd (s. d.) ein, so beginnt bei bestimmten Mengenverhältnissen das Ausfallen von Bistrontiumsaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$) als schwerer, sandiger Niederschlag. Es ist nur in kochender Lösung beständig;

daher muß beim Waschen oder Filtrieren Kochhitze herrschen. Das gewaschene Distrontiumsaccharat zerfällt beim Behandeln mit kaltem Wasser in schwerlösliches Strontiumhydroxyd (Krystallform) und gelösten Zucker. In der Zuckerlösung ist noch Strontian; dieses wird mit Kohlendioxyd ausgefällt, auf Filterpressen abfiltriert und die ablaufende Zuckerlösung genau so wie in der Rohzuckerfabrik verdampft, verkocht, geschleudert und ev. auf Konsumware verarbeitet. Das Verfahren wurde von MAX und EMIL FLEISCHER erfunden und seit 1871 in der zu diesem Zweck gebauten Zuckerraffinerie Dessau ausgeführt und noch heute gehandhabt. Für die technische Durchführung wird eine heiße, etwa 40%ige Strontiumhydroxydlösung, die 125 Tl. Strontiumhydroxyd enthält, mit 100 Tl. Melasse, die mit 300—400 Tl. Wasser verdünnt ist, versetzt (1 *Mol.* Zucker auf 3 *Mol.* SrO) und durch Einleiten von Dampf aufgekocht, wobei nach einigen Minuten die Saccharatbildung beendet ist. Die Mutterlauge enthält etwa 16% Strontiumhydroxyd und 0,3% Zucker. Die hohe Strontianalkalität ist für eine vollständige Ausfällung des Zuckers nötig.

Die aus Saccharat und Nichtzuckerlösung bestehende Masse wird auf großen Nutschen heiß abgesaugt und das zurückbleibende braune Saccharat so oft mit 10% iger Strontianlösung gedeckt, bis es rein weiß erscheint. Die abfließende braune Lauge läßt man krystallisieren, wobei sich unreines Strontiumhydroxyd (braunes Salz) abscheidet. Die davon getrennte Lauge liefert mit Kohlendioxyd unreines Strontiumcarbonat (brauner Schlamm) und Schlempe. Das ausgewaschene weiße Saccharat wird von der Nutsche abgenommen, in eiserne Kästen gefüllt, mit Wasser bedeckt und auf Wagen in lange Kanäle des Kühlhauses gefahren, durch welche kräftige Ventilatoren kalte Luft hindurchblasen, so daß eine Temperatur von etwa 15° erreicht wird. Das Saccharat ist dann im Verlaufe von 30—40^h in eine strontianhaltige Zuckerlösung und in Krystalle von zuckerfreiem Strontianhydrat zerlegt. Man schleudert diese ab (Schleudersalz), saturiert die Zuckerlösung mit Kohlendioxyd, filtriert das Strontiumcarbonat (weißer Schlamm) ab, wiederholt die Saturation ein zweites Mal und schickt die strontianfreie Zuckerlösung dann in die Raffinerie, wo durch Verkochen in bekannter Weise weiße Ware hergestellt wird. Der raffinierte Strontianzucker enthält oft mehrere Prozent Raffinose, welche durch Strontian mitgefällt wird; infolgedessen krystallisiert er weniger gut; Brote oder Würfel lassen sich schwer daraus herstellen, und man verarbeitet ihn auf feinkörnigen Krystallzucker oder gemahlene Raffinade.

Die Schlempe enthält die Nichtzuckerstoffe der Melasse, alles Kali und $^1/_3$ vom Stickstoff des Rübensaftes. 300 *kg* Melasse liefern 100 *kg* dicke Schlempe, *spez. Gew.* 1,4, mit 75% Trockensubstanz und 4% *N.* Sie enthält 10—15% Betain, ferner Glutaminsäure, Leucine und besonders Milchsäure. Früher verbrannte man sie zu Schlempekohle in offenen Flammöfen, während heute die Schlempe destilliert wird, wobei außer Schlempekohle Ammoniak und Blausäure gewonnen werden (vgl. Bd. III, 473).

Das Strontiumcarbonat (weißer bzw. brauner Schlamm) wird durch Glühen in Strontiumoxyd verwandelt und kehrt wieder in den Kreislauf zurück. Der Verlust an Strontian beträgt, auf Strontianit umgerechnet, 3—6% vom Gewicht der Melasse. 100 Tl. Melasse liefern 42—45 Tl. Zucker, das ist mehr als nach irgend einem anderen Entzuckerungsverfahren.

Die Entzuckerungsverfahren mittels Baryts oder Bleioxyds haben noch weniger Bedeutung als die bisher besprochenen. Jedoch scheint das erstere in Frankreich ausgeübt zu werden.

Darstellung des Zuckers aus Zuckerrohr und anderen Pflanzen. Wie aus den Zahlen auf S. 847 hervorgeht, ist die Rohrzuckerindustrie eine mächtige Industrie, die, besonders durch den Weltkrieg begünstigt, der Rübenzuckerindustrie tödliche Wunden schlägt. Aus der Tabelle auf S. 848 geht deutlich die wachsende Überlegenheit des Rohrzuckers über den Rübenzucker seit Kriegsbeginn hervor.

Erzeugung des Rohrzuckers.

Das echte Zuckerrohr, Saccharum officinarum L., gehört zu den Bartgräsern der Familie der Gramineen. Seine Halme erreichen eine Höhe von 4—6 *m*, die einzelnen Stengelglieder erreichen eine Länge bis zu 15 *cm* und 6 *cm* Stärke. Sie sind mit einem zuckersaftführenden Parenchym erfüllt, das auch organische und unorganische Nichtzucker enthält. Die Zusammensetzung des Rohrs und des Rohrsaftes wechselt außerordentlich nach Kultur, Klima, Anbaugebiet u. s. w.

Auf S. 838 sind die Gebiete aufgezählt, die Zuckerrohr am meisten kultivieren. An erster Stelle steht Cuba; hier waren bis zu 80% des gesamten unter Kultur befindlichen Bodens mit Zuckerrohr angebaut; infolge des guten Bodens und Klimas gedeiht es hier prächtig. Selten bauen die Zuckerfabriken ihr eigenes Rohr, fast immer nehmen sie es den Pächtern ab; bezahlt wird das Rohr nach seinem Zuckergehalt. Die Landwirtschaft wird jetzt noch meist als extensive Dreifelderwirtschaft betrieben; es wird wenig oder gar nicht gedüngt, Bewässerung gibt es nicht. Von 1 *ha* gepflanzten Rohrs erntet der Bauer 6—10 Ernten und 400—450 *dz* jährlich an Zuckerrohr (vgl. dagegen unsere Rübenfechsung, S. 778). Die folgenden Zahlen zeigen, wie verschieden die Ernteergebnisse in den einzelnen Anbaugebieten sein können:

	Hawai	Portoriko	Louisiana	Cuba
Rohr per 1 *ha* in *dz*	984	458	410	478
Zucker per 1 *ha* in *dz*	123	51	29	55
Teile Rohr nötig auf 1 Tl. Zucker	8	9	14	8,7
Wachstum bis zum Schnitt in Monaten		12—18	12	9

Louisiana besitzt nicht das Klima, um zuckerreiches Rohr zu produzieren; in Portoriko wurde der Rohranbau verbessert und Ernten wie auf Java erzielt; Perus Klima und reicher Boden sichern bei rationeller Bewirtschaftung und guter Berieselung zuckerreiche Sorten. Es herrschen also überall andere Bedingungen, und so können folgende Angaben daher nur als Anhaltspunkte gelten. Der Zuckergehalt schwankt von 13—15%, je nach Herkunft; die Reinheit (scheinbare) schwankt von 83—88% und mehr. Gegenüber dem Rübensaft ist stets mehr Glucose (s. d.), 0,10—0,30%, vorhanden. Der Saft reagiert stark sauer (organische Säuren, Bernstein-, Äpfel-, Aconitsäure). Die Stickstoffsubstanzen entsprechen denen der Rüben, desgleichen die Aschenbestandteile, unter denen aber Kieselsäure einen großen Anteil hat.

Zuckerrohr gedeiht am besten auf tropischen und subtropischen Inseln bei feuchtem und gleichmäßig warmem Klima (24—25°). Die Erntezeit liegt für die Anbaugebiete ganz verschieden, z. B. Java im Juni bis September, Cuba im Dezember bis Juni, Ägypten im Januar bis April u. s. w. Das Rohr wird so dicht wie möglich am Wurzelstock abgehauen (weil die untersten Stengelglieder am zuckerreichsten sind), die Blätter werden entfernt, in Bündeln gebunden und zur Fabrik gebracht. Hier muß es spätestens in 3—4 Tagen verarbeitet werden.

Die Erzeugung des Rohrrohzuckers ist im Wesen ganz gleich der des Rübenzuckers; nur die Gewinnung des Saftes ist in beiden Industrien verschieden. Die Diffusion hat in der Rohrindustrie kaum Eingang gefunden; hier wird der Rohrsaft durch Pressen gewonnen. Da alle anderen Operationen die gleichen sind, genügt es, nur die Gewinnung des Rohrsaftes ins Auge zu fassen.

In Rohrmühlen oder in größeren Fabriken in Walzenmühlen wird das unzerkleinerte oder in kurze Stücke geschnittene Rohr zwischen rotierenden Walzen ausgepreßt und diese Pressung ev. auch mit oder ohne Wasserzusatz wiederholt. Je nach der Anzahl der Pressungen (1—3mal) und der Arbeitsweise (mit oder ohne Wasserimbibition) erhält man 60—90% und mehr des im Rohr enthaltenen Zuckers. Die „Mühlenarbeit" gibt dann die beste Saftausbeute, wenn das Mahlgut in regelmäßig dünner Schicht zwischen die Walzen gelangt. Dickere Bagasseschichten und langsamerer Mühlenrollergang geben größere Saftausbeute als dünne Schichten bei

schnellerem Gang. Je besser die Vorbrecher (Crusher) arbeiten, d. h. je feiner sie das Rohr zermahlen, umso besser arbeiten die darauffolgenden Mühlen. Je feiner die Bagasse zermahlen wird, in umso regelmäßigeren Schichten tritt sie zwischen die Roller ein; diese pressen besser aus, und umso weniger Saft wird durch die Bagasse aufgesaugt.

Von wirtschaftlichen Verhältnissen hängt es dann ab, wie weit man den Zusatz an Wasser steigern kann, ohne durch erhöhte Verdampfungskosten den Zuckergewinn auszugleichen; umsomehr, da man umso unreinere Säfte erhält, je mehr man auspreßt und auslaugt.

In Abb. 288 sieht man links oben das Ende der Schurre und darunter den Vorbrecher (Crusher, Shredder). Er besteht aus 2 übereinandergelagerten Walzen; sie sollen das harte, spröde Rohr quetschen, zerschneiden, brechen, spalten u. dgl. m. In diesem Zustande erreicht es die Walzenpressen. In der Abb. 288 sind 2 Mühlenelemente zu 3 Walzen vorhanden, der ganze Apparat also eine 8-Walzenpresse. Es gibt auch viel größere Rohrpressen. Unter der Apparatur läuft eine Gosse mit Rinne, durch die der Preßsaft mit dem der Imbibition zur weiteren Verarbeitung gelangt. Aus der letzten Mühle geht das ausgepreßte Rohr (Bagasse) mittels einer passenden Transportvorrichtung nach dem Kesselhaus.

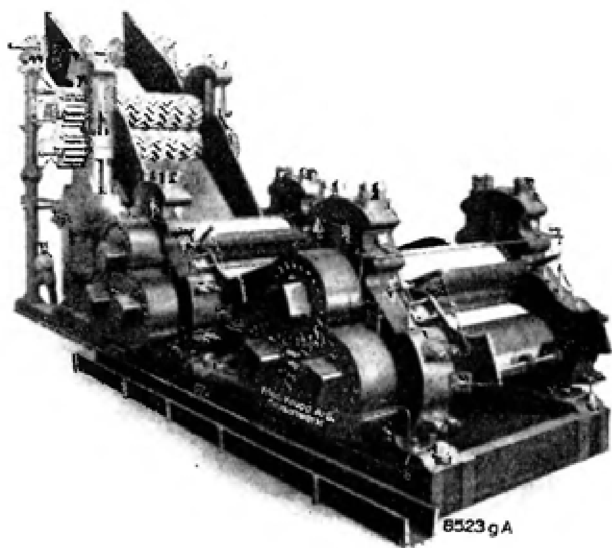


Abb. 288. Transporteur, Vorbrecher, Walzenpressen für Zuckerrohr von FRIEDR. KRUPP GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Die Saftausbeute ist umso größer, je mehr Roller die Mühle hat oder, bei gleicher Mühle, mit je mehr Wasser man maceriert.

So z. B. gab eine

9-Rollermühle	. . 95,82%	Saftausbeute
12- „	. . 97,53%	„
15- „	. . 97,56%	„
18- „	. . 98,08%	„
21- „	. . 99,05%	„

Eine 12-Rollermühle gab durch Vermehrung des Macerationswassers eine Mehr-Zuckerausbeute: von 20% auf 30% = 0,8%, von 30% auf 40% = 0,3%, von 40% auf 50% = 0,2%, von 50% auf 60% = 0,1%.

Der abgepreßte Rohrsaft gelangt zur chemischen Reinigung. Diese hängt vom Enderzeugnisse ab. Bei der Arbeit auf Rohzucker wird sie weniger gründlich ausgeführt, als wenn es sich um die Erzeugung von schönem Weißzucker handelt.

Der abgezogene Preßsaft wird mittels Kalkmilch geschieden, doch verbraucht man wesentlich weniger Kalk als in der Rübenzuckerindustrie (bis etwa 0,1% vom Saftgewicht). Dies geschieht in der Defäkationspfanne mit Heizschlange. In der Pfanne wird der Saft mit Kalkmilch versetzt (zur alkalischen Reaktion gebracht) und langsam zum Kochen erhitzt; dabei gerinnt das Eiweiß und vereinigt sich mit den abgeschiedenen Kalksalzen als Schaumdecke auf dem Saft. Der Schlamm wird abgeschöpft, der klare Saft unten abgezogen und filtriert.

Dort, wo man mit mehr Kalk arbeitet, wird der Saft genau wie in der Rübenzuckerindustrie mit Kohlensäure und mit schwefliger Säure aussaturiert. Der klare Saft wird eingedampft, verkocht und weiter auf Rohzucker oder auf Weißzucker verarbeitet.

Die Rohrzuckerindustrie ist eine Großindustrie mit technisch vervollkommneter Arbeitsweise. In Cuba z. B. erzielte man im Jahre 1877 mit einer Mühlenpressung 6—7%, 1891 mit 2 Mühlenpressungen 9%, 1920 mit 2 Vorbrech- und 4—5 Nachpreßmühlen mit Imbibition 11—12% Rohrzucker vom Rohr.

Als hauptsächlichste Rohrzucker erzeugende Länder kommen in Betracht: In Amerika: Cuba, Portoriko, Peru, Brasilien; in Asien: Java, Britisch-Indien; in

Australien: Queensland, Fidschi-Inseln; in Afrika: Natal, Mauritius; in Europa: Südspanien.

Selbstverständlich sind in einer Industrie, die sich über die ganze Welt ausbreitet, überall die Verhältnisse verschieden, so daß sich die Erzeugung des Rohrzuckers von primitiver Form in kleinen Betrieben bis zur technisch vollkommenen Darstellung in Großbetrieben bewegt. Über die Arbeit in einer modernen cubanischen Rohrzuckerfabrik machte G. BARTSCH folgende Angaben:

Die Riesenfabrik CHAPARRA vermahlt das Zuckerrohr in 3 Mühlensystemen, bestehend aus je 4 Mühlen und Vorbrechmühlen; sie kann täglich 22000 *dz* Rohr vermahlen und dabei 82% Saft aus dem Rohr pressen.

Noch modernere und größere Mühlenanlagen bestehen aus 2 Vorbrechermühlen und 6 Nachpreßmühlen und vermahlen stündlich 580 *dz* Rohr. Durch Imbibition (Wasserzusatz zum Rohr) erhält man rund 95% Zucker von dem im Rohr enthaltenen Zucker. Mittlere Ausbeuten sind 90%.

Die oben genannte Fabrik scheidet den Saft in modernen Apparaten, verdampft den Dünnsaft in 2 Dreikörper- und 1 Vierkörperapparat, verkocht den Dicksaft in 5 Schlangen- und 2 Kochapparaten mit Heizsystemen, wobei ein Sud in 4^h beendet wird. 36 Maischen zu je 600 *dz* Füllmasse, 42 Westonzentrifugen verarbeiten die Füllmasse. Die Tageshöchstleistung beträgt 8000 *dz* Rohrzucker. Alle Maschinen sind elektrisch angetrieben, 8 Bagasseöfen heizen 16 Dampfkessel. Das Zuckerrohr wird durch Wagenkipper auf die Rohrtransporteure entleert; die Fabrik besitzt 900 Rohrwagen und 19 Lokomotiven, die das Rohr zur Fabrik bringen; die Höchstverarbeitung war in 23^h 21800 *dz* Rohr.

Das Arbeitsprinzip cubanischer Fabriken ist es, möglichst viel Rohr zu vermahlen; je mehr Bagasse gewonnen wird, umsomehr Brennmaterial für die Kessel wird erhalten, umso weniger anderes Brennmaterial muß gekauft werden.

Auf sehr hoher Stufe steht auch die Rohrzuckerindustrie Javas, nicht nur technisch, sondern auch — für die Rübenzuckerindustrie Europas sogar vorbildlich — bezüglich der chemischen Betriebskontrolle.

Deshalb seien einige Zahlenangaben gut arbeitender Betriebe in Java nach PRINSEN-GERLIGS zur Orientierung wiedergegeben:

In den Jahren 1915 bis 1923 schwankte der Gehalt an Zucker: im Rohr von 11,63% bis 13,63%, Saccharose in 100 Bagasse von 3,75% bis 4,12%, Saccharose, gewonnen im Saft von 100 Rohr 10,69% bis 12,55%.

Die Ausbeuten schwankten im gleichen Zeitraume: Rohzucker von 96,5 Pol. von 9,65% bis 11,68%, von 100 Saccharose im Rohr von 79,2% bis 83,10% Saccharose, von 100 Saccharose im Saft von 86,40% bis 90,71% Saccharose.

Die Verluste schwankten im gleichen Zeitraume: gesamte Saccharose auf 100 Saccharose im Rohr von 16,90% bis 20,87%, auf 100 Saccharose im Saft von 9,29% bis 13,60%.

Die Verluste sind nachzuweisen in der Bagasse, im Filterschlamm und in der Melasse. In gut geleiteten Betrieben werden 98% des Brennstoffbedarfes durch Bagasse gedeckt, der Rest entweder durch hinzugekauften Brennstoff oder durch Verfeuerung der auf den Feldern abgeschnittenen Blätter.

Arbeitszeiten. Ob Rübenzucker oder Rohrzucker erzeugt wird, jede Industrie hat ihre „Kampagne", die nur zeitlich begrenzt ist. Die Weltzuckerproduktion verläuft aber während des ganzen Jahres, wenn auch in verschiedenem Maße.

Im Oktober fängt allgemein die Arbeit der Rübenzuckerfabriken in Europa und Nordamerika an; die Rohrzuckerländer Brasilien und Peru sowie Demerara, Australien, Afrika und Java liefern Zucker.

Im November erreichen Europa und Nordamerika ihre höchste Leistung in Rübenzucker; Argentinien und Java beendigen den Betrieb, Formosa und die Philippinen beginnen, Demerara, Brasilien und Peru, Australien und Afrika fahren noch fort.

Im Dezember steht die Verarbeitung der Zuckerrüben in Europa und in den Vereinigten Staaten auf ihrer Höhe, dagegen beginnt die Ernte des Rohres erst auf Cuba und in Britisch-Westindien. Sie ist ferner im Gange in mehreren südamerikanischen Ländern (Brasilien, Peru, Demerara) und beginnt auf Hawai, Britisch-Indien, Formosa und den Philippinen; Louisiana ist auch mit seiner Verarbeitung mitten in der größten Tätigkeit. Australien und Afrika hören auf.

Im Januar endigt die Betriebszeit in Europa, Cuba erreicht dagegen die Höchstleistung, Westindien, die Kleinen Antillen, Domingo, Peru und Brasilien fahren mit der Arbeit fort, auf Hawai, Formosa und den Philippinen sowie Britisch-Indien geht sie ebenfalls weiter, dagegen beginnt sie erst auf Portoriko und endigt in Louisiana.

Im Februar, März und April arbeiten Cuba, Westindien, Peru (Brasilien jedoch erst im Februar), Hawai, Formosa und die Philippinen weiter; im Mai ebenfalls, während Demerara, Argentinien und Java dann beginnen.

Im Juni wird auf Cuba und Westindien noch schwach gearbeitet, Britisch-Indien hat den Betrieb beendigt, ebenso Hawai und die Philippinen; Java, Peru und Argentinien fahren noch weiter fort. Australien und Afrika arbeiten.

Im Juli wird die Erzeugung auf Cuba und Westindien eingestellt, und in Südamerika liefern nur Argentinien und Peru noch erhebliche Mengen Zucker. Auf Java wird noch weiter gearbeitet; ebenso arbeiten Australien und Afrika ohne Ägypten.

In Australien, Afrika und Südamerika sowie auf Java ändert sich nichts im August, in den Vereinigten Staaten jedoch beginnt die Rübenernte in Californien.

Dasselbe gilt für September. Hie und da beginnt die Rübenernte in Europa (SCHALLEHN, Jahr- und Adreßbuch).

Handelssorten. Die aus Zuckerrohr hergestellten Zucker werden nach Farbe, Muster, Polarisation, Feuchtigkeit und Rendement gehandelt. Wenn nach Farbe gekauft wird, so meint man die Farbennummern des in Holland aufgestellten Farbenstandards. Nr. 1 dieser Farbenreihe ist die dunkelste und Nr. 25 die hellste Farbe (weiß). Da die Farbe für die Raffination des Zuckers nicht allein maßgebend ist, sondern auch die Affinierbarkeit, so spielt die Krystallgröße eine Rolle. Es wird daher der Zucker auch nach Muster gehandelt, wobei Farbe, Krystallgröße und Feuchtigkeit zur Geltung kommt. Von den vielen Sorten seien genannt:

White crystals, superior, cristal blanco: trockener, weißer Krystallzucker.

Brasilianische Demerarakrystalle: trocken, Farbe Nr. 16—18, Krystallgehalt 97,5, Polarisation 98. Erzeugt in Java, Mauritius, Australien, Brasilien.

Muscovado, centrifugals: Farbe Nr. 12, 94—95% Krystallgehalt, Polarisation 96 bis 96,5. Cuba, Portoriko, Hawai, San Domingo, Westindien, Guayana liefern diesen Zucker.

Demerara crystals: grobkörniger, trockener Rohzucker (Brasilien); wird direkt konsumiert.

Verschiedene Sorten sind ein Gemenge von Krystallen mit Melasse.

Die Raffination von Rohrrohzucker (Kolonialzucker) unterscheidet sich nur bis zur Spodiumfiltration von der bei uns üblichen Raffination des Rübenzuckers. Der Unterschied ist durch die verschiedene chemische Zusammensetzung der beiden Zuckersorten bedingt. Während Rübenrohzucker praktisch frei von Invertzucker ist, enthält Kolonialzucker 0,5—1,6% davon. Im allgemeinen filtrieren Affinaden von Kolonialzucker schwieriger als solche von Rübenzucker. Um sie leichter filtrierbar zu machen, werden sie vor der Filtration über Knochenkohle mit Kalk und Superphosphat(lösung) saturiert; dadurch entsteht ein voluminöser Niederschlag, der abfiltriert wird, was oft schwierig genug geht (Schlammpressen, mechanische Filter). Erst dann folgt die Filtration über Spodium; viele Fabriken arbeiten mit Entfärbungskohlen.

Reinste Raffinaden aus Rohrzucker unterscheiden sich von reinsten Raffinaden aus Rübenzucker — trotz chemischer Identität — doch merklich beim direkten Konsum oder bei ihrer Verarbeitung. Es müssen doch noch Verunreinigungen oder Geruchs- und Geschmacksstoffe, vom Rohmaterial stammend, bis in die Endprodukte gelangen. Im allgemeinen wird angenommen, daß von der Rübe unangenehm riechende und schmeckende, vom Rohr angenehm riechende und schmeckende Körper (Spuren) bis in die Raffinaden gelangen. Aber Tatsache ist, daß die britischen Zuckerwarenfabrikanten und Zuckerbäcker lieber Rübenzucker verbrauchen. Wie weit physiologische Unterschiede zwischen beiden Zuckersorten in Betracht kommen, ist noch nicht geklärt; es liegen aber Urteile aus der Rohrzuckerindustrie vor, die besagen, daß Rübenzucker haltbarer als Rohrzucker sei, daß letzterer oft Glucose enthalte und daß diese Zerfließen, d. h. Aufnahme von Feuchtigkeit und damit Verschlechterung der Qualität, verursacht.

Die Rohrmelasse unterscheidel sich von der Rübenmelasse durch einen viel geringeren Gehalt an Rohrzucker (25—45%) und einen viel größeren Gehalt an Invertzucker (15—40%). Man erhält ungefähr 4% Melasse, die für viele Betriebe eine Last sind. Man hat für sie nicht genügend Verwendung; oft wird sie ins Meer oder in einen Fluß laufen gelassen.

Bei Vergärung der Rohrmelasse erhält man Arrak und Rum (Bd. I, 706). In eigens konstruierten Öfen wird sie ferner als Brennmaterial oft verwertet und hinterläßt eine Asche, die auf Pottasche verarbeitet werden kann.

Zucker aus anderen Pflanzen.

Die Gewinnung von Zucker aus Zuckerahorn (Acer Saccharum Marsh) hat in Canada eine gewisse Bedeutung und wird von der Regierung unterstützt. Es gibt sogar Fachschulen für diese „Industrie". Dieser Baum wird etwa in der Art unserer Nadelbäume zur Harzung angezapft und der Saftfluß in Eimern gesammelt. Der Saft wird in viereckige Tonnen gegossen (ohne Reinigung) und so verzehrt. Beim Eindampfen des Saftes scheidet sich äpfelsaures Calcium als sandige Masse (sugar sand) aus (Bd. I, 551). Der Saft vertritt hier den Rohr- oder Rübenzucker und wird auch ins Ausland exportiert.

Ein kräftiger Baum gibt jährlich im Durchschnitt 1–3 *kg* Zucker; der Baum steht unserem Spitzahorn sehr nahe. Bemerkenswert ist, daß letzterer am Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts in Europa versuchsweise zur Zuckergewinnung herangezogen wurde und eine Zeitlang sogar die Vermutung bestand, daß der Ahornzucker den Rübenzucker verdrängen würde. Versuche wurden 1797 in Berlin, in der Mark u. s. w., 1810 in Österreich durch den Fürsten LIECHTENSTEIN in Mähren unternommen. Alle diese Unternehmungen gingen aber trotz staatlicher Unterstützungen ein.

Die Zuckerhirse, wie das Zuckerrohr zu den Gramineen gehörig, wird in Indien und China als Getreide seit uralten Zeiten angebaut. Ihr Saft ist so unrein, daß sich höchstens ein Zuckersirup daraus erzeugen läßt. In China wird seit sehr alter Zeit der Saft unmittelbar oder nach Vergärung benutzt, nie aber zur Zuckererzeugung. Amerika pflegte die Zuckerhirse, aber ohne sonderliche Erfolge. Auch hier wird mehr Sirup als fester Zucker gewonnen. Es verdient vermerkt zu werden, daß die Franzosen in Nordfrankreich Sorgho mit Erfolg anbauten, der z. B. in den während des Krieges verwüsteten Gebieten dazu dienen konnte, einen mit der Fruchtpresse in jedem Haushalt zu gewinnenden Saft zu liefern, der durch bloßes Eindampfen brauchbaren Zuckersirup gibt.

Der Zuckermais gehört zur selben Familie wie die Hirse und stammt aus Amerika. Die Völker Mittelamerikas preßten den Saft der Maisstengel aus, konzentrierten ihn und erhielten durch Abkühlung Rohzucker. Versuche in Europa blieben ohne Erfolg.

Auch aus verschiedenen Palmen wird durch Einkochen des Saftes Palmzucker gewonnen. Zum Beispiel Jaggery-Zucker (Jagara) aus dem Safte der Blütenkolben der Kokospalme.

Verwendung. Es kann hier als bekannt vorausgesetzt werden, daß unter anderm zur menschlichen Ernährung Kohlenhydrate herangezogen werden müssen (Stärke, Zuckerarten), u. zw. quantitativ viel mehr als die anderen 2 Hauptnährstoffe Fett und Eiweiß. Zucker ist nicht nur der am leichtesten verdauliche Nährstoff, sondern auch ein hervorragendes Genußmittel; daher dient fast die gesamte erzeugte Zuckermenge der menschlichen Ernährung. Dies geschieht entweder als Zucker zum Versüßen der Getränke und Speisen direkt oder indirekt in Form von Fruchtmarmeladen und Jams. Besonders in England und Amerika sind diese Produkte sehr beliebt. Auch zur tierischen Ernährung dient der Zucker. In reiner Form für Bienen (Krystallzucker), als denaturierter Rohzucker zur Fütterung von Pferden und Schweinen.

Industrielle Verwendung findet der Zucker außer in den Süßigkeitsgewerben (s. Zuckerwaren, Bd. X, 850) nur wenig. Als Rohmaterial für Gärungsglycerin (Bd. V, 803) und für die Bierbrauerei diente er nur während des Krieges.

Die Verbände der Zuckerindustrie der ganzen Welt fördern jetzt sehr die industrielle und gewerbliche Verwendung des Zuckers, da nur eine Hebung des Zuckerverbrauches die wirtschaftliche Lage der Zuckerindustrie bessern könnte. Außer zu den schon genannten Zwecken findet Zucker Verwendung als Zuckercouleur für Malz (Süßbier, Bd. II, 378), als Füllmittel für Transparentseifen (Bd. IX, 388), bei der Erzeugung von Bleifarben (Bd. II, 503), bei der Feuerwerkerei (Bd. V, 340); Zucker ist ein Bestandteil vieler Nährpräparate für Erwachsene und Kinder (Bd. II, 124), dient zur Herstellung von Kaffeesurrogaten (Bd. VI, 302) und in der Medizin zu Pillen (Bd. VII, 305), zu Sirupen (Bd. V, 455) u. a. In neuester Zeit soll er in Amerika zur Erzeugung plastischer Massen (Kondensationsprodukte) benutzt werden (*Dtsch. Zuckerind.*, Bd. 56, 1021 [1931]). Verwendung findet er auch für Tinten, Appreturen, Kitte, Gerbstoffe u. a.

Zucker unterliegt in allen Staaten einer kräftigen Besteuerung. Steuerfreier Zucker kann folgenden Industrien für ihre Erzeugnisse fürs Zollausland von der Behörde bewilligt werden:

A. Schokoladen und sonstige kakaohaltigen Waren. *B.* Konditorwaren: Karamellen, Dragees, Marzipan(fabrikate), Cakes, kandierte Früchte. *C.* Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten: Liköre, Fruchtbranntweine. *D.* Flüssiger Raffinadezucker, Kandis. *E.* Invertzucker (Honigsirup). *F.* Kondensierte Milch und Kindermehl. *G.* Seifen.

Auch Zucker für Futtermittel oder zur Fütterung von Tieren ist steuerfrei, wenn er vergällt (denaturiert) wird. Als Denaturierungsmittel werden Ölkuchenmehl, Weizen- oder Roggenkleie, Fleischmehl, Entfärbungskohlen u. a. zugelassen, wenn sie in einer Menge von 50% des Nettogewichtes des zu denaturierenden Zuckers zugesetzt werden.

Zucker zur Glycerinseifenerzeugung werden durch folgende Zusätze denaturiert: *a)* reines, trockenes Seifenpulver, *b)* calcinierte oder krystallisierte Handelssoda. Bei Anwendung des ersteren (nur für Sandzucker oder für gemahlenen Zucker zulässig) müssen auf 100 *kg* Zucker 3 *kg* Seifenpulver angewendet werden. Soda darf nur zu Zuckerlösungen hinzugefügt werden, u. zw. auf je 100 *kg* gelösten Zuckers 10 *kg* calcinierter oder 25 *kg* krystallisierter Soda.

Untersuchungsmethoden. Alle zuckererzeugenden Staaten haben ihre „einheitlichen Untersuchungsmethoden", die voneinander meist nur wenig abweichen; davon sind manche international. Im folgenden wird die „Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Zuckerfabriken" im Deutschen Reiche kurz wiedergegeben. Für Einzelheiten sei auf sie und die einschlägige Literatur verwiesen. Speziell die Probenahme aller Muster muß den örtlichen Verhältnissen angepaßt werden und wird hier nicht besprochen.

Die richtige und sorgfältige Entnahme, Aufbewahrung und Mischung der Proben ist von allergrößter Bedeutung für den Erfolg der chemischen Überwachung des Betriebes. Fehler, die durch unrichtige Probenahme entstehen, sind viel häufiger und größer als die, welche bei unrichtiger Wahl oder Ausführung der Untersuchungsmethoden entstehen können. Die nach dieser Anweisung gefundenen Betriebszahlen können zur Verlustbestimmung nur dann ausgewertet werden, wenn alle Gewichte, insbesondere die der Rüben, richtig ermittelt wurden.

Zuckerrüben.

Polarisation: Institutsmethode: Durch heiße wässerige Digestion (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**, t. T. 633). 26 *g* Brei auf Blechschiffchen abwägen. Brei samt Schiffchen in trockene Metallbecher bringen, mit 177 *cm*³ Bleiessigwasser (25 *cm*³ Bleiessig auf 1 *l*) übergießen, zustöpseln, durchschütteln und im Wasserbade 30′ auf 75–80° anwärmen, auf 20° (Zimmerwärme) abkühlen, durchschütteln, filtrieren, polarisieren. Bei Anwendung des 200-*mm*-Rohres Polarisation mit 2 multiplizieren (Kontrolle durch Methode PELLET oder alkoholische Digestions-Extraktionsmethode).

Rübenschnitzel.

A. Polarisation: a) Institutsmethode, wie bei Zuckerrüben.

b) Methode PELLET (Vorschrift des Instituts). 26 *g* Brei in Metallschale mit 5–6 *cm*³ Bleiessig verrühren und mit siedend heißem Wasser unter häufigem Umschwenken unter Anwendung von etwas absolutem Alkohol allmählich im Maßkolben von 200,6 *cm*³ Inhalt bis etwa 1 *cm*³ über die Marke auffüllen, 30′ im Wasserbade von 75–80° digerieren, abkühlen, wieder zur Marke auffüllen, umschütteln. Bei feinem Brei noch ½ʰ, bei gröberem unter häufigem Umschütteln 2ʰ vor dem Filtrieren stehen lassen. Bei Anwendung des 200-*mm*-Rohres Polarisation mit 2 multiplizieren. Bei Verwendung eines 200-*cm*³-Kolbens ist das Resultat mit 0,997 zu multiplizieren.

In Zweifelsfällen Kontrolle durch: *c)* Alkoholische Digestions-Extraktionsmethode. 26 *g* Rübenbrei mit 90%igem Alkohol und 3 *cm*³ Bleiessig in einem etwa 100 *cm*³ fassenden Kolben, der zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt ist, unter Aufsetzung eines Kühlrohres in einem Wasserbade 10–15′ heiß digerieren, verlustlos mit 90%igem Alkohol in einen Extraktionsapparat bringen und so lange extrahieren, bis die α-Naphtholprobe anzeigt, daß aller Zucker extrahiert ist.

B. Trockensubstanz: Von dem sorgfältig gemischten Brei werden möglichst schnell 20–25 *g* in eine flache Schale von ungefähr 80 *mm* Durchmesser nebst Glasstab eingewogen und ausgebreitet. Nach 2stündigem Vortrocknen bei 70° wird die Masse gründlich durchgemischt, wieder ausgebreitet und unter Luftleere bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Feststellung der Gewichtskonstanz jedesmal mindestens 2–3ʰ nachtrocknen, bis die Abnahme weniger als 0,1% beträgt.

C. Invertzucker: 50 *cm*³ der Polarisationsflüssigkeit werden mit Sodalösung entbleit, zu 55 *cm*³ aufgefüllt und filtriert. 22 *cm*³ vom Filtrat werden mit ½ *cm*³ FEHLINGscher Lösung 2′ im Reagensglas aufgekocht und filtriert. Ist das Filtrat noch blau gefärbt oder gibt es mit Ferrocyankalium und Essigsäure Kupferreaktion, so sind anormale Mengen Invertzucker nicht vorhanden.

Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge.

A. Polarisation: a) Institutsmethode: Von ausgelaugten Schnitzeln und Preßlingen werden 60 *g* Brei abgewogen, möglichst quantitativ in einen Metallbecher gebracht und mit 177 *cm*³ Bleiessigwasser digeriert, wie bei den Rübenschnitzeln angegeben. Man liest im 200-*mm*-Rohr direkt die Prozente ab.

b) Methode PELLET: Es wird das doppelte Normalgewicht abgewogen und verfahren wie bei Rübenschnitzeln.

B. Trockensubstanz: Die Trockensubstanzbestimmung wird wie bei frischen Schnitzeln ausgeführt, jedoch ohne Vortrocknung. Die Anwendung des Lufttrockenschrankes ist gestattet.

Trocken- bzw. Zuckerschnitzel (getrocknete Zuckerrüben).

A. Polarisation: a) Institutsmethode: Von Trockenschnitzeln 11,61 *g*, von Zuckerschnitzeln (STEFFEN-Schnitzeln) 11,74 *g* der zermahlenen Schnitzel mit 177 *cm*³ Bleiessigwasser übergießen (auf 1 *l* 150 *cm*³ Bleiessig), ½ʰ heiß digerieren u. s. w., wie bei Zuckerrüben angegeben. Resultat mit 4 multiplizieren oder

b) von den zerkleinerten Schnitzeln 12,6 *g* nach vorgenommener heißer wässeriger Digestion mit Bleiessigwasser (auf 1 *l* 150 *cm*³ Bleiessig) zu 200 *cm*³ auffüllen, filtrieren, polarisieren, Resultat mit 4 multiplizieren.

B. Gesamtzuckergehalt (in Zuckerschnitzeln und getrockneten Zuckerrüben): 25,67 *g* möglichst fein gemahlene Zuckerschnitzel (STEFFEN-Schnitzel und sonstige nach einem Brühverfahren gewonnene Schnitzel) oder 25,88 *g* vollwertige Zuckerschnitzel (getrocknete Zuckerrüben) werden mit Wasser in einen 500-*cm*³-Maßkolben unter Zusatz von etwa 10 *cm*³ Bleiessig ½ʰ im Wasserbade von etwa 80°

digeriert und dann abgekühlt. Nach dem Auffüllen und Durchschütteln werden vom Filtrat 50 *cm*³ in einen 200-*cm*³-Maßkolben pipettiert, nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein mit Sodalösung das überschüssige Blei ausgefällt und zur Marke aufgefüllt. Vom Filtrat invertiert man 50 *cm*³ + 25 *cm*³ Wasser mit 5 *cm*³ Salzsäure ($D = 1{,}19$) in einem 200-*cm*³-Maßkolben, neutralisiert mit Natronlauge, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Von der gut durchgeschüttelten Flüssigkeit kocht man 50 *cm*³ entsprechend 0,1625 *g* ursprünglicher Substanz mit 50 *cm*³ FEHLINGscher Lösung (2′ Kochdauer). Die der gefundenen Kupfermenge entsprechenden Prozente Gesamtzucker sind aus der im Zuckersteuergesetz enthaltenen Tabelle (Tafel I der Zuckersteuer-Vergütungsordnung) abzulesen.

C. *Trockensubstanz:* Nach Zerkleinerung bei 105–110° im Vakuumtrockenschrank zur Gewichtskonstanz trocknen.

Diffusions-, Preß- und Brühsaft.

A. *Refraktometergrade oder Grade* BALLING (BRIX)[1]: Letztere auf Grund der DOMKEschen Tabelle für 20° zu ermitteln: Saft unter Luftleere entlüften, möglichst auf die Normaltemperatur von 20° bringen, dann spindeln oder mit Pyknometer untersuchen.

B. *Polarisation:* 100 *cm*³ mit Bleiessig zu 110 *cm*³ auffüllen, umschütteln, 10′ stehen lassen, filtrieren, im 200 *mm*-Rohr polarisieren. Zuckergehalt aus der SCHMITZschen Tabelle ablesen.

C. *Acidität bzw. pH-Wert:* 25 *cm*³ Saft mit so viel Phenolphthalein-Neutralwasser verdünnen, daß der Farbenumschlag gut zu erkennen ist, mit $n/_{28}$-Lauge titrieren. Resultat in *g CaO* auf 100 *cm*³ angeben.

D. *Invertzucker:* 50 *cm*³ der Polarisationsflüssigkeit werden mit Sodalösung entbleit, zu 55 *cm*³ aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 10 *cm*³ mit 2 *cm*³ FEHLINGscher Lösung 2′ gekocht und filtriert. Ist das Filtrat noch blau gefärbt oder gibt es mit Ferrocyankalium und Essigsäure Kupferreaktion, so enthält der Saft weniger als 0,121% Invertzucker. Ist dagegen die FEHLINGsche Lösung vollständig verbraucht, so wendet man für je 10 *cm*³ 2, 3, 4 u. s. w. *cm*³ FEHLINGsche Lösung an und kocht 2′, bis die Grenze erreicht ist, bei welcher im Filtrat noch Kupfer enthalten ist. Wird eine größere Genauigkeit gefordert, so gibt man die FEHLINGsche Lösung nur in steigenden Mengen von 0,1 zu 0,1 *cm*³ hinzu, nachdem man zuvor für ganze *cm*³ die Grenze ungefähr ermittelt hat. 1 *cm*³ FEHLINGsche Lösung = 0,005 *g* Invertzucker.

Diffusionswässer, Ablauf-, Spül- und Preßwässer.

A. *Refraktometergrade oder Grade* BALLING (BRIX): Für letztere entlüftete Probe spindeln oder mit Pyknometer untersuchen.

B. *Polarisation:* 100 *cm*³ mit 5–10 *cm*³ Bleiessig klären, zu 110 *cm*³ auffüllen, umschütteln, nach einigen Minuten filtrieren, polarisieren.

C. *Acidität bzw. pH-Wert:* Da der Pülpegehalt des Wassers den Säuregehalt beeinflußt, müssen die Proben vor der Titration gleichmäßig behandelt werden, indem die Wässer durch kurzes Stehenlassen (etwa 5′) geklärt werden. Proben mittels Pipette von oben entnehmen. 25 *cm*³ mit Phenolphthalein-Neutralwasser so weit verdünnen, daß der Farbenumschlag gut zu erkennen ist, mit $n/_{28}$-Lauge titrieren.

Dünnsaft (unsaturiert und saturiert).

A. *Refraktometergrade oder Grade* BALLING (BRIX) und

B. *Polarisation:* wie bei Diffusions-, Preß- und Brühsaft. Säfte der ersten Saturation mit Essigsäure und Phenolphthalein neutralisieren.

C. *Alkalität bzw. pH-Wert: a)* Alkalitätsbestimmung im Scheidesaft: 10 *cm*³ gut gegemischter Scheidesaft werden mit $n/_{28}$-*HCl* (nicht Schwefelsäure) und Phenolphthalein als Indicator bis zur Entfärbung titriert.

b) Alkalitätsbestimmung im Saft der 1. und 2. Saturation. Von den Säften werden 10 *cm*³ mit so viel Phenolphthalein-Neutralwasser verdünnt, daß der Farbenumschlag gut zu sehen ist, und mit $n/_{28}$-H_2SO_4 titriert.

D. *Kalkgehalt durch Seifenlösung:* 10 *cm*³ Saft werden in der Schüttelflasche mit destilliertem Wasser auf 100 *cm*³ verdünnt, mit 3 Tropfen Ammoniak versetzt und mit Seifenlösung titriert, von der 10 *cm*³ 0,01 *g CaO* entsprechen. Der Kalkgehalt ist zweckmäßig auf 100° BALLING zu beziehen.

Die Bestimmung der *theoretischen* und *praktischen natürlichen Restalkalität,* des *Restkalkgehaltes,* der *optimalen Alkalität:* Die Bestimmung dient nicht nur der Betriebskontrolle, sondern sie gewährleistet auch eine gute Arbeit (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1927,** 801; **1928,** 323; **1929,** 237) und gute Zucker.

Farbebestimmung: Je nach den Umständen mehrfach in jeder Schicht mittels des STAMMERschen Colorimeters bestimmen, Farbe auf 100° BALLING beziehen (Bd. V, 96).

Dicksaft.

A. *Refraktometergrade oder Grade* BALLING (BRIX): Durch Spindelung oder Pyknometer.

B. *Trockensubstanz:* Durch Austrocknen: Es genügt ein Verhältnis von staub- und eisenfreiem Sand zu eingewogener Trockensubstanz wie 25:1. Auf 50 *g* Sand werden 3 *g* Dicksaft eingewogen. Das Trocknen unter Luftleere geschieht bei 105–110°.

C. *Polarisation:* 26 *g* mit Essigsäure und Phenolphthalein neutralisieren, mit Bleiessig klären, zu 100 *cm*³ auffüllen, polarisieren.

D. *Alkalität bzw. pH-Wert:* Alkalitätsbestimmung wie oben, aber unter Verwendung von 10 *g* Dicksaft.

---

[1] Refraktometergrade und BALLING-Grade stimmen nicht genau überein. Für vergleichende Untersuchungen wird man daher nur Refraktometergrade oder BALLING-Grade bestimmen, nicht aber abwechselnd die einen oder die anderen.

E. Kalkgehalt durch Seifenlösung: Wie beim Dünnsaft.

F. Farbbestimmung: Wie beim Dünnsaft.

G. Invertzucker: Hat der Saft neutrale oder saure Reaktion, so ist Invertzucker quantitativ wie bei Rohzucker zu bestimmen. Man wendet 10 *g* Dicksaft an und benutzt die BAUMANNsche Tabelle, muß dann aber die aus der Tabelle abgelesenen Prozente Invertzucker durch 2 teilen.

Preßschlamm.

A. Freier Zucker + Saccharat-Zucker: a) Institutsmethode (Ammoniumnitrat-Methode): 53 *g* kalten Scheideschlamm abwägen, in eine vorher kaltgestellte Reibschale bringen, aus einer SACHS-LE-DOCTE-Bürette oder einem beliebigen anderen Meßgefäß (graduierten Zylinder, Pipette u. s. w.) nach und nach 177 cm^3 Ammoniumnitratlösung hinzufügen (ungefähr 10%ige Lösung von neutralem Ammoniumnitrat), sorgfältig ohne Bleiessigzusatz verrühren und filtrieren. Das Filtrat wird im 200-*mm*-Rohr polarisiert; am Polarisationsapparat werden direkt Zuckerprozente abgelesen. Ist das Filtrat so dunkel, daß selbst bei Verwendung des 100-*mm*-Rohres die Beobachtung unmöglich ist, so verwendet man an Stelle einer 10%igen Lösung von neutralem Ammoniumnitrat eine Ammoniumnitratlösung, die je nach den Umständen eine veränderliche Menge Aluminiumnitrat enthält (also z. B. 8% Ammoniumnitrat und 2% Aluminiumnitrat), oder man benutzt die

b) Essigsäuremethode: 50 *g* Schlamm in der Reibschale mit wenig Wasser zu feinem Brei zerreiben, mit Essigsäure gegen Phenolphthalein neutral machen, mit 1—2 cm^3 Bleiessig klären, zu 200 cm^3 auffüllen, filtrieren und polarisieren.

B. Feststellung, ob der Schlamm genügend aussaturiert war: a) Bestimmung des freien Zuckers durch Polarisation der durch Verrühren von 53 *g* Schlamm mit 177 cm^3 Wasser (ohne Bleiessig) erhaltenen Lösung. Diese Polarisation soll bei gut saturiertem Schlamm nicht mehr als 0,2% niedriger sein als bei der Ammoniumnitrat- oder Essigsäure-Methode;

b) durch Titration von 10 cm^3 des Filtrats von der Zuckerbestimmung nach der Ammoniumnitratmethode (also ohne Zusatz von Aluminiumnitrat) mit Probesäure (1 cm^3 = 0,01 *g* CaO) unter Verwendung von Rosolsäure als Indicator. Die Anzahl der verbrauchten cm^3 Probesäure ergibt, mit 0,38 multipliziert, % Ätzkalk im Schlamm. (Kalt arbeiten!)

Erstzucker-Füllmasse.

A. Refraktometergrade nach Verdünnung 1 : 1 (s. unten) oder *Wasserbestimmung* ergibt die Trockensubstanz: 50 *g* Füllmasse werden zu 200 cm^3 gelöst, davon 10 cm^3 mit 50 *g* staub- und eisenfreiem Sand im Trockenschälchen innig gemischt und eine Viertelstunde lang im Trockenschranke bei 70° vorgetrocknet. Nach nochmaligem Durchmischen 6—8^h bei 105—110° im Vakuum oder Lufttrockenschrank fertigtrocknen. Gewichtskonstanz ist anzunehmen, wenn nach nochmaligem 2stündigen Trocknen die Gewichtsabnahme weniger als 0,1% beträgt.

B. Polarisation: 26 *g* abwägen, quantitativ in einen 100-cm^3-Kolben bringen. Auf 20° abkühlen, 3—4 cm^3 Bleiessig zusetzen, bis zur Marke auffüllen, durchschütteln, filtrieren, polarisieren.

C. Alkalität bzw. pH-Wert: 10 g in Phenolphthalein-Neutralwasser lösen und mit $n/_{28}$-Säure titrieren.

D. Kalkgehalt: Quantitativ mit oxalsaurem Ammon oder mit Seifenlösung.

E. Farbbestimmung: Nach vorheriger Verdünnung wie beim Dünnsaft.

F. Inversionspolarisation: 13 *g* Füllmasse werden mit 75 cm^3 Wasser in einem Maßkölbchen von 100 cm^3 unter Umschwenken gelöst. Dann fügt man 5 cm^3 Salzsäure, *D* 1,19, hinzu, schwenkt um und erwärmt unter Umschwenken den Inhalt des Kölbchens in einem auf 70° erhitzten Wasserbade. Sobald das Thermometer in dem Kölbchen die Temperatur von 67° anzeigt, wird das Kölbchen in das Wasserbad gestellt und genau 5′ auf 67—70° gehalten. Das Anwärmen bis auf 67° soll 2,5—5′ dauern. Nach Beendigung der Inversion kühlt man die invertierte Flüssigkeit schnell auf 20° ab, spült das Thermometer sorgfältig ab und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Dann fügt man etwas extrahierte Knochenkohle hinzu, schüttelt um, filtriert und polarisiert genau bei 20° in einem Polarisationsrohr, welches mit einem Kühlmantel versehen ist. Der abgelesene Betrag ist zu verdoppeln. Die Berechnung des Rohrzuckers erfolgt nach der Formel CLERGET-HERZFELD $Z = \frac{100 \cdot S}{132,66}$ (worin S = Polarisation — Inversionspolarisation ist).

G. Asche: Von der für die Wasserbestimmung bereiteten Füllmasselösung (50 *g* zu 200 cm^3) 10 cm^3 unter Zusatz von 2 cm^3 *konz.* Schwefelsäure eindampfen, verkohlen und im Veraschungsofen glühen, von der gefundenen Asche $^1/_{10}$ abziehen.

Nachzucker-Füllmasse.

A. Die Verdünnungsmethode (Refraktometergrade bzw. Grade BALLING und Polarisation): In ein tariertes Becherglas oder Metallgefäß wägt man etwa 250 *g* der gut gemischten Substanz ein und fügt allmählich unter Umrühren, bis alles gelöst ist, annähernd die gleiche Gewichtsmenge warmes Wasser hinzu. Nach dem Abkühlen bringt man durch Zusatz von Wasser die Lösung genau auf das doppelte Gewicht der eingewogenen Substanz. Man bestimmt die Refraktometergrade oder Grade BALLING der Lösung, multipliziert sie mit 2[1], ferner die Polarisation unter Anwendung des Normalgewichtes (Zusatz von 3—10 cm^3 Bleiessig) zu 100 cm^3. Polarisation mit 2 multiplizieren.

---

[1] Bei der Verdünnungsmethode ist zu berücksichtigen, daß die scheinbare Trockensubstanz zu hoch ermittelt wird, da die Kontraktion, die man beim Verdünnen einer unreinen Zuckerlösung erhält, höher ist als die Kontraktion, die man beim Verdünnen einer reinen Zuckerlösung von gleicher Dichte erhält. Benutzt man anstatt der Verdünnungsmethode 1 : 1 die Verdünnungsmethode 26 *g* : 100, so ist darauf zu achten, daß durch die höhere Kontraktion die scheinbare Trockensubstanz höher und der scheinbare Quotient daher niedriger gefunden wird.

B. Trockensubstanz: Durch Austrocknen von 2–3 *g* Substanz in tarierter, 50 *g* eisenfreien Sand enthaltender Schale abwägen, im Trockenschrank anwärmen, mit einigen Tropfen heißen Wassers versetzen, mit dem Sand innig vermischen. Zunächst bei 70° 2h vortrocknen, dann unter Luftleere bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz trocknen, die nach etwa 8h erreicht ist; sie ist anzunehmen, wenn die Gewichtsabnahme nach abermaligem 2stündigem Trocknen weniger als 0,1% beträgt.

C. Alkalität bzw. pH-Wert: Für die Alkalitätsbestimmung löst man 10 *g* Substanz, bei dunklen Füllmassen 5 *g*, in so viel Phenolphthalein-Neutralwasser, daß der Farbenumschlag gut zu sehen ist, und titriert mit $n/_{28}$-Säure.

D. Kalkgehalt und Farbbestimmung wie bei Erstzucker-Füllmasse.

E. Aschenbestimmung wie Rohzucker-Nacherzeugnis (s. u.).

Rohzucker, Erst- und Nacherzeugnis.

Für die Probenahme der Zucker im Handel gelten bestimmte Bedingungen, die einzuhalten sich die „vereidigten Probenehmer" verpflichten.

Vorbereitung der Probe (Arbeitsvorschrift des Instituts für Zuckerindustrie, Berlin): Die eingegangenen Muster dürfen erst geöffnet werden, nachdem sie die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen haben. Alsdann werden die Proben in flachen Porzellanschalen mit den Fingern gründlich durchgemischt und in die Musterbüchsen zurückgebracht. Die für die folgenden Bestimmungen auszuführenden Wägungen müssen sofort nach dem Mischen vorgenommen werden.

Polarisation: Man wägt in einer Neusilberschale 26,00 *g* des zu untersuchenden Zuckers genau ab und bringt ihn mittels eines gläsernen Einfülltrichters und mittels destillierten Wassers aus der Spritzflasche verlustlos in einen geeichten Kolben von 100 *cm*³ Inhalt. Nach völligem Auflösen wird aus einer Bürette tropfenweise so viel Bleiessig zugesetzt, bis durch einen neuen Tropfen keine Fällung mehr erfolgt. Außerdem wird mittels eines Tropfröhrchens etwa 1 *cm*³ Tonerdebrei hinzugetan. Alsdann wird der Inhalt des Kolbens annähernd bis zur Marke aufgefüllt. Etwaige Schaumblasen werden entweder mit Ätherdampf oder mit höchstens 2 Tropfen absoluten Alkohols entfernt. Dann setzt man den Kolben in ein auf 20° temperiertes Wasserbad, bis er nach etwa ½h die gleiche Temperatur angenommen hat. Nunmehr wird genau zur Marke aufgefüllt, wobei Wassertropfen, welche im Halse des Kolbens haften, mittels eines zusammengerollten Stückes Filtrierpapier entfernt werden. Nach dem Auffüllen wird der Kolben längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und nachher polarisiert. Es werden je 6 Ablesungen von 2 Beobachtern gemacht. Mittel nehmen!

Aschengehalt: 3 *g* Zucker unter Durchfeuchtung mit *konz.* H_2SO_4 vorsichtig veraschen (in Platinschälchen und Muffelofen). Aschengewicht $\times 30 =$ Aschengehalt in Prozenten.

Wassergehalt: 5 *g* Zucker bei 110° im Vakuumtrockenschrank 2–3h trocknen.

Bestimmung des Invertzuckers. Die zur Untersuchung benötigte FEHLINGsche Lösung wird folgendermaßen bereitet:

I. Kupferlösung: 34,639 *g* durch Umkrystallisieren gereinigter Kupfervitriol werden mit Wasser zu 500 *cm*³ gelöst.

II. SEIGNETTE-Salz-Natronlauge: 173 *g* reines krystallisierter SEIGNETTE-Salz werden zu 400 *cm*³ mit Wasser gelöst und die Lösung mit 100 *cm*³ reiner Natronlauge vermischt, welche 500 *g* Natriumhydroxyd/*l* enthält.

57,7 *cm*³ der Polarisationsflüssigkeit werden durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natrium entbleit, zu 75 *cm*³ aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 *cm*³ (= 10 *g* Rohzucker) in einen ERLENMEYER-Kolben (etwa 250 *cm*³ Inhalt) gebracht, in welchem vorher 25 *cm*³ der Lösung I mit 25 *cm*³ der Lösung II vermischt sind. Der Inhalt des Kolbens wird nach gründlichem Umschwenken auf einem Drahtnetz, auf welchem eine mit einem 6,5 *cm* Durchmesser haltenden kreisrunden Ausschnitt versehene Asbestplatte liegt, mittels eines kräftigen Dreibrenners erhitzt, so daß innerhalb 3' der Inhalt des Kolbens ins Sieden gerät. Von dem Moment an, wo die Blasen von allen Teilen der Flüssigkeit aufsteigen und die Flüssigkeit so stark aufzuwallen beginnt, wie es der Hitze des Dreibrenners entspricht, kocht man noch genau 2' bei der Flamme eines Einbrenners weiter. Alsdann wird der Kolben von der Flamme entfernt und rasch 100 *cm*³ kaltes destilliertes luftfreies Wasser eingegossen. Die Flüssigkeit wird nun mit Hilfe der Luftpumpe durch ein gewogenes ALLIHNsches Rohr filtriert. Den Niederschlag von Kupferoxydul bringt man mit Hilfe einer Federfahne mittels kalten Wassers vollständig auf das Filter, wäscht mit 300–400 *cm*³ heißem Wasser, zum Schluß mit etwas Alkohol und Äther aus. Nach vorhergehendem Trocknen wird das Kupferoxydul durch Glühen unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft in Kupferoxyd übergeführt. Bei geringen Mengen Kupfer wird das Kupferoxyd als solches gewogen und die entsprechende Menge Kupfer durch Multiplikation mit 0,8 daraus berechnet. Bei größeren Kupfermengen ist die Überführung des Kupferoxyds in metallisches Kupfer durch Reduktion im Wasserstoffstrome unerläßlich. Die Berechnung des Invertzuckergehaltes erfolgt unter Benutzung der HERZFELDschen Tabelle.

Die qualitative Prüfung auf Invertzucker erfolgt in gleicher Weise. Ist die ausgefallene Menge Kupferoxydul sehr gering, so kann unter Umständen von der weiteren Behandlung und Wägung des Niederschlages Abstand genommen werden. Bei allen phenolphthaleinsauren Zuckern und bei solchen, welche sich beim Trocknen im Vakuum dunkler färben oder bräunen, muß indessen die Kupfermenge zur Wägung gebracht werden.

Bestimmung der Alkalität. Sie ist genau nach der der *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **1907**, Allgem. T., 246, zu entnehmenden Vereinbarung der Handelschemiker auszuführen (vgl. auch *Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **1914**, Allgem. T. 101).

In neuerer Zeit wurde erkannt, daß die chemische Analyse nicht genügt, den Handelswert und die Eignung eines Rohzuckers zur Raffination auszudrücken. Es wurden daher Methoden ersonnen, seine physikalischen Eigenschaften oder vielleicht besser seine fabrikatorischen Eigenschaften

auszudrücken. Die Methoden beruhen auf der Bestimmung der Farbe des abgedeckten Zuckers, auf der Bestimmung der Schleuderfähigkeit und Ausbeute und Vergleich der Produkte mit Typen (*Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* 1927, Allgem. T. 229).

Muttersirupe, Abläufe und Melasse.

A. Verdünnungsmethode (Refraktometergrade bzw. Grade BALLING und Polarisation) wie bei Nachzucker-Füllmasse. Refraktometergrade sowohl der 1 : 1 verdünnten Lösung als auch der ursprünglichen Substanz.

B. Trockensubstanz: Durch Austrocknen: 2–3 *g* Substanz werden im Trockenschälchen mit soviel eisenfreiem Sand gemischt, daß sich eine vollkommen poröse Masse bildet. Als geringstes Verhältnis von Sand zu der in der Probe eingewogenen Trockensubstanz gilt 25 : 1. Behandlung der Probe wie bei Nachzucker-Füllmasse.

C. Alkalität bzw. pH-Wert wie bei Erstzucker-Füllmasse.

D. Kalkgehalt wie bei Erstzucker-Füllmasse.

E. Invertzucker: 22 *g* Melasse werden abgewogen und in einem 200-cm^3-Kolben mit Wasser gelöst. Zur Klärung wird eine Lösung von neutralem essigsaurem Blei verwendet, welche gegen empfindliches Lackmuspapier absolut neutral reagieren muß. Man setzt zu der Melasselösung soviel Bleiacetatlösung hinzu, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, füllt zur Marke auf, schüttelt kräftig durch und filtriert. In 100 cm^3 des Filtrats fällt man das überschüssige Blei mit kalt gesättigter Sodalösung, füllt zu 110 cm^3 auf, schüttelt um und filtriert, sobald sich der Niederschlag absetzt. Von diesem Filtrat werden 50 cm^3 mit 50 cm^3 FEHLINGscher Lösung genau nach der HERZFELDschen Vorschrift 2′ lang im Sieden erhalten. Sollte die Flüssigkeit hierbei stark stoßen, so gibt man in den ERLENMEYER-Kolben eine Glasperle. Diese verbleibt während des Filtrierens im Kolben und wird nachher beim Auswaschen mit Hilfe einer Federfahne von dem daran haftenden Kupferoxydul befreit. Das ausgefällte Kupferoxydul wird entweder als Kupferoxyd oder besser als metallisches Kupfer zur Wägung gebracht. Der Invertzuckergehalt der untersuchten Melasse kann alsdann aus der SCHREFELDschen Tabelle ohne weiteres abgelesen werden.

F. Farbbestimmung und *G. Inversionspolarisation* wie bei Erstzucker-Füllmasse.

Fall-, Kondens-, Speise- und Kesselwässer.

Am Ende jeder Schicht den Schaleninhalt, also das Eingedampfte von etwa 4–5 *l*, in einen 200-cm^3-Kolben spülen, einige Tropfen Phenolphthalein zusetzen, Essigsäure bis zur Entfärbung hinzufügen und mit etwa 4 cm^3 Bleiessig klären. Nach völligem Abkühlen umschütteln, filtrieren und im 400-*mm*-Rohre polarisieren. Umrechnung auf das ursprüngliche Wasser.

Qualitative Zuckerbestimmung mit α-Naphthol und *konz.* Schwefelsäure; quantitative Zuckerbestimmung im (unter Zusatz von Soda) eingedampften Wasser und im 400-*mm*-Rohre.

Saturationsgas.

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes mittels STAMMERscher Röhre oder genaue Gasanalyse, betreffend Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff mittels HEMPELschen oder ORSATschen Apparates. Prüfung auf Schwefelwasserstoff und damit auf Kohlenoxyd durch Bleipapier.

Berechnung der Ausnutzung der Kohlensäure bei der Saturation nach der Formel:

$$\frac{CO_2 - co_2}{CO_2\left(\frac{100 - co_2}{100}\right)} \cdot 100 \text{ oder } 10^4 \cdot \frac{CO_2 - co_2}{CO_2(100 - co_2)},$$

wobei CO_2 der Gehalt des Saturationsgases, co_2 der Gehalt der abziehenden Gase an Kohlensäure ist.

Andere Materialien.

Die Betriebskontrolle in Rohzuckerfabriken verlangt auch die Untersuchung von Brennmaterialien (Kohlen, Koks), von Kalkstein und Kalk und auch von Abwässern.

Raffinaden sind fast 100%iger Zucker (Spuren von Wasser) und werden fallweise auf physikalische Eigenschaften untersucht, wie Löslichkeit, Härte, *spez. Gew.* u. a., ohne daß aber irgend welche Einheitlichkeit noch erreicht wurde.

Im allgemeinen wird heute die Betriebskontrolle strenger gehandhabt als früher, weil die Zuckerindustrie in ihrer Krise immer ökonomischer arbeiten muß.

Statistisches. Zucker ist ein Welthandelsprodukt, das nach bestimmten Normen gehandelt wird. Es gibt z. B. Usancen der Wiener und Prager Börse, Triester Platzusancen, Hamburger Schlußscheinbedingungen, Rohzuckerusancen der Sugar Association und Raffinade-Kontraktbedingungen der Refined Sugar Association in London u. s. w., überhaupt jedes zuckerhandelnde Land hat seine eigenen Usancen, die die Preisbasis, Bewertung, Probenahme, Analyse, Verpackung, Lieferung, Fakturierung, Zahlungsbedingungen u. s. w. des Zuckers bestimmen.

Infolge seiner Weltgeltung, als beliebtes Steuerobjekt in allen Staaten und da die gesamte Zuckerindustrie der Welt ein großes Interesse an der Steigerung des Konsums hat, verfügen nur wenige Handelsprodukte über eine so ausgezeichnete Statistik wie der Zucker.

Weltzuckererzeugung und Weltzuckerverbrauch in 1000 metrischen *t* Rohzuckerwert (nach G. MIKUSCH).

	1913/14	1928/29	1929/30	1930/31	1931/32
a) Rübenzucker:					
Europa:					
Deutsches Reich	2 716	1 864	1 985	2 547	1 600
Tschechoslowakei	–	1 057	1 035	1 143	810
Österreich	1 680[1]	107	120	150	162
Ungarn	–	220	247	234	125
Frankreich	797	907	917	1 205	870
Belgien	230	279	252	283	210
Niederlande	231	321	265	296	170
Polen	–	747	917	782	520
Dänemark	144	170	134	168	122
Schweden	137	161	121	187	144
Italien	330	387	435	415	361
Spanien	188	239	248	322	350
Jugoslawien	6	129	121	103	83
Rumänien	37	150	89	182	45
Bulgarien	9	29	40	58	26
Großbritannien	4[2]	218	319	459	260
Irischer Freistaat	–	22	23	26	8
Sowjet-Union	1 740	1 425	921	1 983	1 800
Andere Länder	8	47	50	68	66
Zusammen Europa	8 257	8 479	8 239	10 611	7 732
Vereinigte Staaten	740	1 070	1 027	1 217	1 055
Anderer Rübenzucker	14	61	72	82	83
Zusammen Rübenzucker	9 011	9 610	9 338	11 910	8 870
b) Rohrzucker:					
Cuba	2 638	5 240	4 746	3 171	2 700[3]
Ver. Staaten (Louisiana, Texas, Florida)	283	126	205	200	175
Portoriko und Jungfern-Inseln	336	536	792	714	897
Hawai	560	859	871	908	900
San Domingo, Haiti	107	372	387	388	405
Argentinien	278	375	340	382	340
Anderes Amerika	981	2 190	2 354	2 169	2 099
Zusammen Amerika	5 183	9 698	9 695	7 932	7 516
Britisch-Indien	2 478	2 990	3 028	3 490	3 600
Java	1 531	3 163	3 115	3 182	3 036
Philippinen	233	725	793	785	800
Anderes Asien	584	1 196	1 152	1 161	1 280
Zusammen Asien	4 826	8 074	8 088	8 618	8 716
Queensland, Neusüdwales	270	546	547	544	558
Fidji-Inseln	94	89	94	93	73
Zusammen Australien	364	635	641	637	631
Afrika	506	814	792	861	750
Europa	8	17	19	22	22
Zusammen Rohrzucker	10 887	19 238	19 235	18 070	17 635
Weltzuckererzeugung	19 898	28 848	28 573	29 980	26 505
Weltzuckerverbrauch	–	27 403	26 952	27 625	–

[1] Ehemaliges Österreich-Ungarn.
[2] Zusammen mit dem irischen Freistaat.
[3] Schätzung nach dem Stande von Januar 1932.

In der Schaulinie (Abb. 289, S. 849) spiegelt sich die heutige katastrophale Lage der Weltzuckerindustrie wieder. Die Preise schwankten vor dem Weltkriege nur wenig; während desselben stiegen sie an, um nach seiner Beendigung (bei ausgesprochenem Hunger nach Zucker) bedeutend in die Höhe zu schnellen (1920). Die alsbald einsetzende Überproduktion an Zucker (Neugründungen) ließ rasch die Preise auf nie für möglich gehaltene Beträge heruntersinken (s. Wirtschaftliches).

Welterzeugung an Rüben- und Rohrzucker von 1901/02 bis 1931/32 im Rohzuckerwert (nach Angaben von G. MIKUSCH).

	Rübenzuckererzeugung in 1000 metr. t Rohzuckerwert	Hundertteile von der Weltzuckererzeugung	Rohrzuckererzeugung in 1000 metr. t Rohzuckerwert	Hundertteile von der Weltzuckererzeugung	Weltzuckererzeugung		Rübenzuckererzeugung in 1000 metr. t Rohzuckerwert	Hundertteile von der Weltzuckererzeugung	Rohrzuckererzeugung in 1000 metr. t Rohzuckerwert	Hundertteile von der Weltzuckererzeugung	Weltzuckererzeugung
1901/02	6 909	50	6 835	50	13 744	1917/18	5 107	28	13 324	72	18 431
1902/03	5 702	46	6 808	54	12 510	1918/19	4 353	25	12 822	75	17 175
1903/04	5 988	47	6 773	53	12 761	1919/20	3 325	20	13 276	80	16 601
1904/05	4 926	40	7 467	60	12 393	1920/21	4 903	27	13 239	73	18 142
1905/06	7 281	50	7 336	50	14 617	1921/22	5 096	27	14 088	73	19 184
1906/07	7 199	47	8 031	53	15 230	1922/23	5 337	27	14 131	73	19 468
1907/08	7 037	48	7 670	52	14 707	1923/24	6 066	28	15 287	72	21 353
1908/09	6 939	46	8 251	54	15 190	1924/25	8 323	33	16 575	67	24 898
1909/10	6 627	42	9 018	58	15 645	1925/26	8 570	33	17 489	67	26 059
1910/11	8 616	49	9 120	51	17 736	1926/27	7 908	32	16 822	68	24 730
1911/12	6 909	41	9 909	59	16 818	1927/28	9 143	34	17 430	66	26 573
1912/13	8 947	47	10 099	53	19 046	1928/29	9 610	33	19 238	67	28 848
1913/14	9 011	45	10 887	55	19 898	1929/30	9 338	33	19 235	67	28 573
1914/15	8 269	43	11 060	57	19 329	1930/31	11 910	40	18 070	60	29 980
1915/16	6 118	34	11 634	66	17 752	1931/32	8 870	33	17 635	67	26 505
1916/17	5 841	32	12 398	68	18 239						

Zuckerverbrauch je Kopf (Rohzuckerwert) der Bevölkerung 1929/30.

Dänemark . . . 52,5	Belgien 28,1	Griechenland . . 11,2	Canada 44,3
England 43,6	Deutschland . . 25,3	Italien 9,2	Cuba 42,4
Schweiz 42,3	Finnland 26,2	Rußland, europ. . 7,1	Portoriko 33,6
Schweden . . . 44,1	Frankreich . . . 25,2	Rumänien . . . 6,6	Chile 36,2
Holland 36,4	Portugal 10,9	Jugoslawien . . . 7,5	Argentinien . . . 31,5
Österreich . . . 32,7	Ungarn 13,2	Türkei 6,8	Uruguay 29,9
Norwegen . . . 31,9	Polen 12,5	Bulgarien 5,2	Brasilien 20,3
Tschechoslowakei 27,7	Spanien 13,3	Vereinigte Staaten 51,7	Mexiko 14,7

Deutschland.

Betriebsjahr	Zahl der Rübenzuckerfabriken	Rübenanbau *ha*	Rübenernte vom *ha* *dz*	Rübenverarbeitung *t*	Zuckererzeugung[1] *t*	Ausbeute aus den verarbeiteten Zuckerrüben *%*	Einfuhr *t*	Ausfuhr *t*	Verbrauch *t*	Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung (Rohwert) *kg*
1901/02	395	478 749	334	16 012 867	2 302 246	13,63	1 919	1 216 486	745 440	12,97
1905/06	376	471 742	334	15 733 478	2 400 771	14,71	2 967	1 145 314	1 128 607	18,49
1910/11	354	477 909	330	15 748 981	2 589 869	15,96	1 852	1 116 535	1 383 925	21,17
1911/12	342	504 740	180	9 060 576	1 497 723	15,54	2 225	278 976	1 244 380	18,83
1912/13	342	547 625	304	16 642 237	2 706 327	15,82	2 543	1 058 223	1 428 638	21,34
1913/14	341	532 843	318	16 939 979	2 715 870	15,45	2 282	1 105 033	1 429 831	21,10
1914/15	333	546 736	293	15 964 518	2 510 102	15,46	16 845	159 265	1 694 049	25,00
1915/16	320	364 532	264	9 625 108	1 515 316	15,82	9 744	38 709	1 693 060	24,83
1916/17	316	400 341	239	9 570 777	1 557 930	16,32	6 577	10 383	1 331 309	19,57
1917/18	312	384 571	240	9 229 939	1 541 061	16,97	10 511	14 286	1 475 542	21,78
1918/19	307	366 505	238	8 709 010	1 327 714	15,46	39 403	8 113	1 287 599	19,98
1919/20	260	258 009	186	4 796 248	701 896	14,81	98 693	4 923	917 317	15,04
1920/21	263	272 845	240	6 553 495	1 083 851	16,47	55 931	—	1 147 151	18,63
1921/22	263	332 432	226	7 526 645	1 300 682	17,06	157 653	15 083	1 432 504	23,04
1922/23	263	356 496	261	9 306 420	1 455 078	15,55	59 718	16 732	1 332 855	21,62
1923/24	264	332 175	218	7 235 102	1 146 198	15,59	6 331	262 133	917 571	14,80
1924/25	261	354 486	276	9 766 090	1 563 640	15,89	100 263	334 729	1 401 687	22,46
1925/26	261	370 062	275	10 167 211	1 599 429	15,59	80 291	127 979	1 431 897	22,79
1926/27	252	369 714	288	10 657 133	1 663 547	15,46	141 842	205 678	1 521 242	24,11
1927/28	250	406 365	262	10 655 619	1 675 133	15,53	84 127	153 720	1 623 313	25,57
1928/29	248	428 857	268	11 482 843	1 863 574	16,04	77 271	219 244	1 693 006	26,50
1929/30	238	431 812	276	11 937 531	1 984 755	16,38	28 077	260 999	1 654 866	25,80
1930/31	233	467 400	345	15 892 236	2 547 471	15,83	17 486	431 290	1 656 935	25,66

[1] In sämtlichen Betriebsstätten.

Wirtschaftliches. Die statistischen Tabellen zeigen deutlich, daß sich die Erzeugung von Rüben- und Rohrzucker nach dem Weltkriege ganz bedeutend erhöhte und daß Länder, die vor dem Kriege keine oder doch nur eine ganz unbedeutende Zuckerindustrie besaßen, eine solche förderten oder gar züchteten (Österreich, England, Türkei, Finnland, Lettland u. a.). Da aber der Weltzuckerkonsum nicht nur nicht gleichen Schritt mit dieser Mehrproduktion hielt, sondern in den letzten 2 Jahren sank, häuften sich in der ganzen Welt so gewaltige Zuckervorräte an, daß der Preis des Zuckers am Weltmarkte unter die Gestehungskosten der einzelnen zuckerproduzierenden Länder fiel. Nur der Zollschutz und andere gesetzliche Maßnahmen halten die Zuckerindustrie künstlich am Leben. Jene Länder aber, die mit ihrer Mehrerzeugung (über ihren Inlandsverbrauch) auf den Export angewiesen sind, müssen zu Verlustpreisen ausführen und gefährden so ihre Existenz. So ist es erklärlich, daß die Körperschaften der Zuckerindustrie der größten Exportländer sich schon seit Jahren bemühen, eine weltumspannende Vereinbarung zu treffen, um ein Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Verbrauch zu finden. Nach mehreren Fehlschlägen, die aber wertvolle Vorarbeit darstellten, gelang es im Jahre 1931, zu einer solchen „Weltzuckervereinigung" zu kommen, die nach ihrem Initiator unter dem kurzen Namen Chadbourne-Plan bekannt ist. Dieser sieht in erster Linie eine Beschränkung der Zuckererzeugung für die kommenden Jahre vor[1] und eine ebenso planmäßige Verwertung der Zuckerüberschüsse, die während der nächsten Jahre auf den Markt gebracht werden sollen. Erzeugung und Verkauf der Überschüsse dürfen den Bedarf nicht übersteigen. Dieses Übereinkommen wurde am 9. Mai 1931 zu Brüssel zwischen der Zuckerindustrie von Cuba, Java, Polen, Ungarn, Belgien, des Deutschen Reiches und der Tschechoslowakei geschlossen und hat Gültigkeit bis zum 1. September 1935. Ausführendes und überwachendes Organ dieser Vereinbarung ist der INTERNATIONALE ZUCKERRAT (INTERN. SUGAR COUNCIL) mit dem Sitze im Haag. Er kontrolliert demnach 80% der gesamten Weltzuckerausfuhr und fast die Hälfte der gesamten Weltzuckererzeugung. (Peru und Jugoslawien sind nachträglich beigetreten, andere Länder dürften sich noch anschließen.) Eine wichtige Funktion des Rates wird es auch sein, Maßnahmen zu treffen oder zu unterstützen, die die Hebung des Zuckerkonsums bezwecken – ein schwieriges Problem, angesichts der Wirtschaftskrise in der ganzen Welt. Von dieser hängt es aber auch mehr oder weniger ab, ob das Weltzuckerübereinkommen zu einer Gesundung der Weltzuckerindustrie führen wird. Vorläufig bleibt nur die Hoffnung.

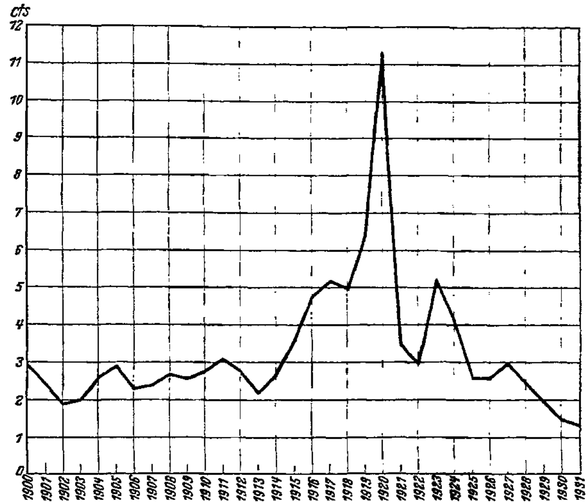


Abb. 289. Schaulinien über die Jahresdurchschnittspreise an der New Yorker Börse in cts. für 1 lbs.

Innerhalb dieser allgemeinen Depression hat die Zuckerindustrie der einzelnen Länder ihre besondere Lage. Die Tschechoslowakei, die ein zu reiches Zuckererbe vom alten Österreich-Ungarn übernahm, muß $^2/_3$ ihrer Produktion exportieren, macht also eine große Krise durch, die sich in Stilllegung oder Zusammenlegung zahlreicher Betriebe äußert. Ähnlich ist die Situation der anderen obengenannten Staaten, die der Zuckerkonvention beigetreten sind. In fast allen anderen Staaten lebt die Zuckerindustrie nur durch Zollschutz, Steuerbegünstigungen, Zwangssyndikate, Exportprämien u. a. Hierher gehören: Frankreich, Holland, England, Österreich, Rumänien, Dänemark, Südafrika, Brasilien, Argentinien u. v. a. Österreich machte sich im letzten Jahre von Einfuhr unabhängig, England vergrößerte stark seine Zuckerindustrie, um seinen Arbeitslosen Brot zu geben, Rußland verbesserte seine Fabriken und macht alle Anstrengungen, um die Zuckererzeugung zu heben. Frankreich richtete seine im Kriege zerstörten Zuckerfabriken wieder auf, in den Balkanstaaten erstarkte die Zuckerindustrie u. s. w.

Die Zuckerindustrie aller Länder zeigt Konzentrationsbestrebungen: die kleineren Fabriken verschwinden und auch größere werden stillgelegt. Dies hat natürlich soziale Nachteile zur Folge, führt aber zu einer Verbesserung des Betriebes und der chemisch-technischen Kontrolle.

Literatur: K. ABRAHAM, Die Dampfwirtschaft in der Zuckerfabrik. Magdeburg 1912. – B. BLOCK, Rübensirup, seine Herstellung, Beurteilung und Verwendung. Leipzig 1920. – H. BRIEM, Die Zuckerrübe. Sammlung der wichtigsten Lehrsätze über den Zuckerrübenbau und die Zuckerrübensamenzucht, 1889. – H. CLAASSEN, Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. Magdeburg 1930. – H. CLAASSEN und W. BARTZ, Die Zuckerindustrie. Teil I: Zuckerfabrikation; Teil II: Die Raffination des Zuckers; Teil III: O. PILET, Der Zuckerhandel. Leipzig 1905. – Entwicklung der deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900. Festschrift (v. LIPPMANN), Leipzig 1900. – R. FRÜHLING, Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei den Bodenuntersuchungen.

[1] Die Tabelle für die Weltzuckererzeugung zeigt auch für 1931/32 eine Mindererzeugung gegenüber der Erzeugung von 1930/31 in den Konventionsländern.

Braunschweig 1904. — Derselbe, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. Bearbeitet von O. SPENGLER, Braunschweig 1932. — W. GREDINGER, Die Raffination des Zuckers. Wien 1909. — W. GREINER, Verdampfen und Verkochen. 2. Aufl., Leipzig 1920. — P. HERRMANN, Verlustbestimmung und chemische Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. Magdeburg 1905. — Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation von K. STAMMER, herausgegeben von JOH. BOCK (erscheint seit 1911 nicht mehr). — KNAUERS Rübenbau. Neubearbeitet von HOLDEFLEISS Berlin 1912. — F. KRYZ, Chem. Kontrollmethoden der Zuckerfabrikation. Leipzig 1928. — F. LANGEN, Arbeitsweise der Zuckerraffinerien. Magdeburg 1916. — EDMUND O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl., Braunschweig 1904. — Derselbe, Geschichte des Zuckers, seiner Darstellung und Verwendung. 1890. — Derselbe, Die Entwicklung der deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900. — M. MÄRCKER und A. MORGEN, Wesen und Verwertung der getrockneten Diffusionsrückstände. Berlin 1891. — G. MIKUSCH, Cuba, Haiti und Louisiana als Zuckerländer. Berlin 1930 (Sonderheft der Berichte über Landwirtschaft). — Gutachten über die Zuckerkrise, ausgearbeitet für den Völkerbund, erschienen als Memoranda Préparés pour le Comité Economique par H. C. PRINSEN-GEERLIGS, F. O. LICHT, G. MIKUSCH. Prag 1929. — H. PAASCHE, Die Zuckerproduktion der Welt, ihre wirtschaftliche Bedeutung und staatliche Belastung. Leipzig 1905. — B. FREIHERR V. POSSANNER, Chemische Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe, II. Teil: Zuckerfabrikation. Wien 1894. — H. C. PRINSEN, GEERLIGS, Handboek voor de Suikeericultuur en de Rietsuikerfabricage op Java. — H. C. PRINSEN-GEERLIGS, Zuckerrohr. Hamburg 1925. — A. RÜMPLER, Die Nichtzuckerstoffe der Rüben in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation. Braunschweig 1898. — Derselbe, Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation. Braunschweig 1906. — F. SACHS, Célébrités de l'industrie sucrière; Revue des progrès de la culture des betteraves à sucre; Notes sur le controle chimique des Sucreries. Brüssel 1921. — K. SCHIEBL, Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie. Dresden und Leipzig 1926. — Derselbe, Die Maschinentechnik in Zuckerfabriken und Raffinerien. Magdeburg 1927, 1929. — K. STAMMER, Lehrbuch der Zuckerfabrikation. Braunschweig 1887. — Derselbe, Der Dampf in der Zuckerfabrik. Magdeburg 1891, Zusatzband 1894. — A. STIFT und W. GREDINGER, Der Zuckerrübenbau und die Fabrikation des Rübenzuckers. Wien 1910. — STOHMANNS Handbuch der Zuckerfabrikation. 5. Aufl., neubearbeitet von A. SCHANDER, Berlin 1912. — O. WOHRYZEK, Chemie der Zuckerindustrie. II. Berlin 1928. — Derselbe, Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. 3 Bde. — Derselbe, Tagesfragen aus der Zuckerindustrie. Magdeburg (bisher 10 Hefte). — SCHALLEHNS Jahr- und Adreßbuch der Zuckerfabriken Magdeburgs, enthält ein vollständiges Literaturverzeichnis. — S. ZIEGLER, Die Zuckerproduktion der Welt und ihre Statistik. Brünn 1912. — Zeitschriften: Archief voor de Suikerindustrie in Nederlandsch Indie. Soerabaya auf Java; Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie. Paris; Die Deutsche Zuckerindustrie; International Sugar Journal, London; Journal des Fabricants de Sucre, Paris; La Sucrerie Belge, Brüssel; Zeitschrift für Zuckerindustrie der tschechoslowakischen Republik, Prag; Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie; Zeitschrift für Zuckerrübenbau, Hannover; Zentralblatt für die Zuckerindustrie, Magdeburg. *O. Wohryzek.*

Zuckerarten bilden die Hauptgruppen der sog. Kohlenhydrate. Man unterscheidet einfache Zuckerarten oder Monosaccharide und spaltbare Kohlenhydrate, d. h. solche, die durch Hydrolyse in erstere übergeführt werden können, oder Polysaccharide. Die für die Technik wichtigsten Monosaccharide sind die d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker, Kartoffelzucker; Bd. **IX**, 598) und die d-Fructose (Lävulose, Fruchtzucker, Bd. **V**, 432). Holzzucker, der aber z. Z. keine technische Bedeutung besitzt, entsteht bei der Einwirkung von Säuren auf Holz (Bd. **I**, 709ff., **VI**, 143; LUERS, *Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 455; **1932**, 369; RASSOW, *Chem.-Ztg.* **1932**, 329; SCHLUBACH, *Ztschr. angew. Chem.* **1932**, 245; *Ztschr. f. Spiritusind.* **1932**, 94). Mannit s. Bd. **VII**, 482. Zu den Polysacchariden gehören die Lactose (Milchzucker, Bd. **VII**, 595) und der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker, Rübenzucker, Bd. **X**, 772). *Ullmann (G. Cohn).*

Zuckerwaren bilden eine große, mannigfach zusammengesetzte und völlig uneinheitliche Gruppe von Zubereitungen, die — unter Ausschluß süßer Backwaren — stofflich lediglich einen höheren Gehalt an Zucker gemeinsam haben, aber hinsichtlich der sonstigen Bestandteile und der Herstellung weit auseinandergehen. Der Verwendungszweck ist Erfrischung, Erfreuung und Stärkung durch Wohlgeschmack, Duft und Aussehen, doch ist infolge der Verbrauchssteigerung auch der Nährwert zu beachten. Eine Grenze gegenüber Arzneimitteln ist nicht stets scharf zu ziehen (Hustenbonbons!).

Geschichtliches. Phantasie, Formen- und Farbensinn der Orientalen haben bald nach Bekanntwerden des Zuckers daraus unter gleichzeitigem Zusatze von Pflanzenstoffen Zuckerwaren entstehen lassen, wobei man gern andere Gegenstände nachbildete. Noch heute ist hierdurch der Charakter bedingt. Marzipan, gebrannte Mandeln u. a. wurden durch die Kreuzzüge in Europa bekannt. Anfänglich standen Zuckerbäckerei und Pharmazie teilweise im Zusammenhang. Im 19. Jahrhundert ent-

stand teils selbständig, teils in Verbindung mit der Schokoladenherstellung die Zuckerwarenindustrie, neben der das alte Gewerbe in Blüte blieb. Gewerbe und Industrie machten sich im Verlauf des 19. Jahrhunderts die künstlichen Aromastoffe und Farben zunutze, verloren zeitweise durch geringe Güte der Waren an Ansehen, nahmen aber unter Rückkehr zu hochwertigeren Waren einen erneuten Aufschwung, der bis in die Jetztzeit angehalten hat.

Rohstoffe. Die wichtigsten Rohstoffe sind weißer Gebrauchszucker, Stärkesirup, Invertzucker, Milchdauerwaren, Fette, Schokolade, Pflanzenstoffe verschiedenster Art und gesundheitsunschädliche Chemikalien. Unter letzteren sind die künstlichen Aroma- und Farbstoffe wichtig. Neuerdings gewinnen natürliche Fruchtaromastoffe in *konz.* Form mehr Bedeutung.

Einteilung. Gekennzeichnet werden die verschiedenen Arten von Zuckerwaren durch die

1. Art der Zusätze. Man kann unterscheiden Bestandteile der Grundmasse (Rohr- oder Rübenzucker, Stärkesirup, Invertzucker, Fett, Eiweiß, Gelatine, Mandeln, Nüsse u. a.), Geschmackszusätze (*a)* Natürliche: Milch, Sahne, Kakao, Früchte, Fruchtsäfte, Vanille, Mandeln, Nüsse u. a. *b)* Künstliche: Essenzen, Vanillin, Cumarin, organische Säuren, wie Citronen-, Weinsäure), Farbzusätze (teils natürliche, teils künstliche Farbstoffe, teils färbende Stoffe, wie Fruchtsäfte, Kakao u. a.).

2. Art der Herstellung und Verarbeitung. Sie ist teils durch die Art der Zusätze, teils durch die Art der Fertigware bedingt. Wichtige Arten: Einkochen wasserhaltiger Zuckerlösungen bis zu bestimmtem Einkochgrad, Gewinnung amorpher Bonbonmasse, Schaumigschlagen, Herbeiführung feinkörniger Krystallisation, Mischung mit Pflanzensamen unter Zerkleinerung, Gelierung natürlicher oder künstlicher Fruchtsirupmischungen, Pressen von Pulver zu Tabletten. Sofern nicht, wie beim Pressen, mit der Herstellung zugleich eine Formgebung verbunden ist, erfolgt diese durch Ausgießen oder durch Eindrücken in Formen oder durch Ausrollen, Auswalzen und Zerschneiden u. dgl., entweder in Hand- oder Maschinenarbeit. Viele Zuckerwaren bestehen aus einem Kern (Füllung, Einlage) und einem Überzug. Die Füllung ist entweder ein Same oder eine Zuckerware oder eine Flüssigkeit; der Überzug ist meistens Schokolade, doch auch eine Zuckerzubereitung oder eine Zuckerkruste. Die Herstellung erfolgt dabei entweder durch Überziehen der Einlage oder durch Füllen einer Hohlform oder durch Bildung einer festen Kruste durch Verdunstung.

3. Art der Formgebung. Sie ist oft durch die Herstellungsart bedingt, oft aber auch willkürlich gewählt, wie z. B. Fruchtnachbildungen durch Fruchtgelees, Nachbildungen von Gegenständen durch Marzipan.

4. Verwendung besonderer Füllungen und Zusammenstellungen. Es können verschiedene Teile miteinander verbunden werden. Schokoladenüberzüge oder -hohlformen oder Zuckerüberzüge erhalten feste oder flüssige, zuckergesättigte alkoholfreie oder alkoholhaltige Füllungen. Feste Cremefüllungen können durch Invertasezusatz zum Erweichen während der Aufbewahrung gebracht werden.

Die Einteilung der Zuckerwaren ist schwierig, weil — wie schon aus dem Vorhergehenden hervorgeht — die oben angegebenen Ursachen der Verschiedenheiten mannigfach bei einer Ware kombiniert sein können. Man unterscheidet folgende Hauptgruppen:

Caramelbonbons, harte oder mittelharte wasserarme Zuckerwaren, zu denen Frucht-, Milch-, Rahm-, Butter-, Malz-, Kakao-, Kaffeebonbons und Toffees gehören. Unter letzteren versteht man meist besondere Arten von Rahm- oder Butterbonbons. Gefüllte Bonbons enthalten Früchte, Marmeladen, Mandeln, Liköre u. s. w.

Konservenkonfekte und Fondants, wasserhaltige, meist mit Fruchtaroma versehene weiche Waren.

Pastillen und Tabletten (Komprimate), durch Pressen von Pulver oder durch Ausstechen von feuchten Massen hergestellt. Unter ihnen sind die Pfefferminzplätzchen am wichtigsten.

Dragees (Bd. V, 460) und überzogene Samen; von letzteren haben die gebrannten Mandeln besondere Bedeutung. Es sind Zuckerwaren mit schalenförmigen zuckerhaltigen Überzügen. Unter den eigentlichen Dragees gibt es solche mit denselben Zusätzen, die auch bei Caramelbonbons üblich sind, also z. B. Frucht-, Milchdragees.

Marzipanwaren. Gemenge aus feuchten geschälten und zerkleinerten Mandeln mit Zucker. Bei Marzipanersatzwaren (Persipan) treten entbitterte Aprikosen- oder Pfirsichkerne an die Stelle der Mandeln.

Pralinen sind Konfekte in Bissengröße mit einem Überzug von Schokolade. Auch entsprechend geformte Gemenge von Mandel- oder Haselnußstückchen mit Schokolade gehören dazu.

Zuckerwaren verschiedener Art (Agar-, Schaumzuckerwaren, Gummipastillen u. s. w.), hergestellt unter Verwendung von Gelatine, Eiweiß, Agar-Agar, arabischem Gummi, Fruchtpasten u. dgl.

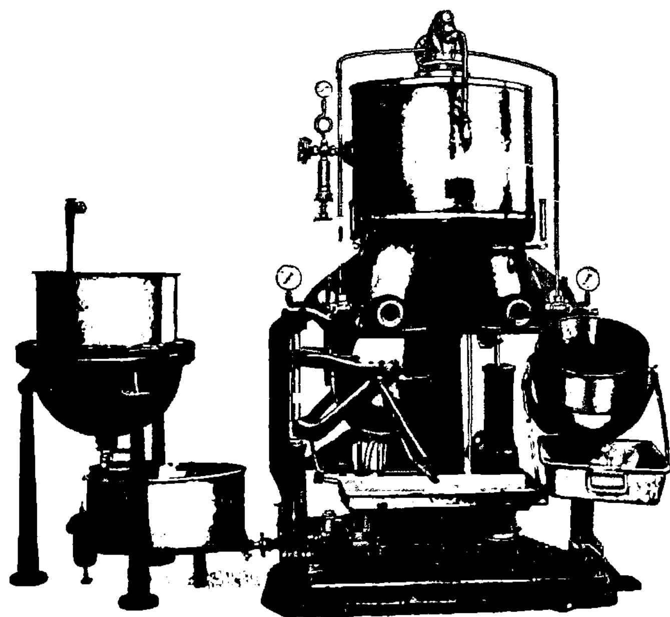


Abb. 290. Zuckerkochmaschine „Henkella" von BERTEN & CO., G. M. B. H., Viersen (Rheinland).

Auch die Speiseeisarten sind zu erwähnen. Es sind meist in kleinen Betrieben hergestellte gefrorene Mischungen aus Milch, Sahne, Früchten, Eier, Gewürzen und Zucker. Über amerikanisches Rahmeis vgl. Bd. VII, 570.

Herstellungsarten. Von großer Bedeutung sind gewisse chemisch-physikalische Vorgänge bei der Zuckerwarenherstellung. Wichtig sind die Stärke des Einkochgrades, die Krystallisationsverhinderung durch schwache Caramelisierung des Zuckers oder durch Zusätze von Kolloiden (Stärkesirup, Eiweiß, Gelatine, arabischem Gummi), die Inversion von Rohrzucker durch Säuren oder Invertase, die Bildung von Geschmacks- und Geruchsstoffen durch Röstung, die Erhaltung eines gleichmäßigen Feuchtigkeitsgrades durch zweckmäßige Mischung von Zuckerarten und sonstigen Stoffen oder durch Schokoladenüberzug, die Bildung feinverteilter Krystalle oder feiner Luftbläschen oder von Fettemulsionen, die Konservierung verderblicher Stoffe durch Erhitzung, Luftabschluß, Einbettung in Zucker oder durch konservierende Chemikalien.

1. Caramels. Wichtigster Vorgang ist das Kochen der Zuckermischung, entweder im offenen Kessel über Feuer, besser mit Dampf oder im Vakuum. Der Wasserzusatz muß ausreichen, um den Zucker zunächst in Lösung zu bringen. Man kocht entweder bis zu einem durch eine empirische Probe (schwacher, starker Faden; schwacher, starker Flug; Ballen; Bruch; Caramel) zu beurteilenden Kochgrad oder bis zu bestimmter Siedetemperatur. Für viele Zwecke sind kontinuierlich arbeitende Vakuumkochanlagen (Abb. 290) zweckmäßig.

Der Zucker wird in dem Auflösekessel ev. unter Zusatz von Sirup geläutert, dann in den Auffangbottich abgelassen. Die Zuckerpumpe drückt ihn dann konti-

nuierlich durch das in der linken Säule befindliche, durch Dampf erwärmte Rohrsystem, während die Naßluftpumpe die abzuleitenden Wasserdämpfe absaugt und in dem in der rechten Säule befindlichen Kondensator niederschlägt. Die Entnahme der fertigen Zuckermasse geschieht fortlaufend durch die unter dem Vakuumhelm befindlichen 3 Abnahmekessel, die nacheinander benutzt werden. Soll Inversion stattfinden, setzt man etwaige Säure (oft Weinstein) schon beim Kochen, sonst nachher der noch knetbaren Masse zu; letzteres gilt auch für Aroma- und Farbstoffzusätze. Die fertig gekochte Bonbonmasse wird entweder auf Kühltischen ausgegossen oder geknetet oder gezogen und im halbweichen Zustande geformt und dann abgekühlt. Das Formen erfolgt durch Pressen oder Schneiden der gegossenen und nachgewalzten Platten oder durch Walzen zwischen gravierten Metallwalzen oder durch Schneiden eines gezogenen Stranges mit Hilfe des Zuckerkegelrollers (Abb. 291). Gefüllte Bonbons werden hergestellt, indem man die Zuckermasse um einen Dorn wickelt und gleichzeitig mit dem Abziehen des Zuckerstranges die Füllung hineindrückt und dann den Strang stückweise abquetscht. Zuweilen gibt man dem Strang durch Zusammenlegen gefärbter Stränge ein Muster auf dem Querschnitt; diese Stränge werden geschnitten, wenn sie bereits spröde geworden sind.

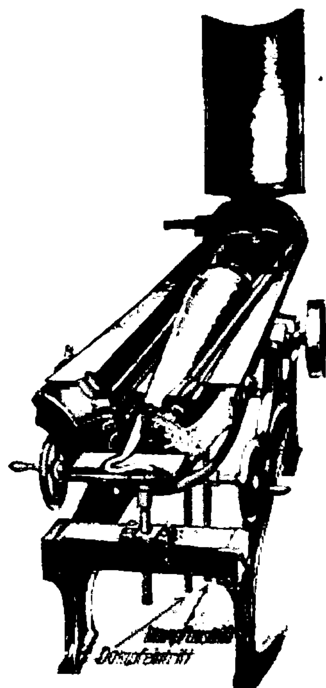


Abb. 291. Zuckerkegelrollautomat von H. LICHTENBERG, Magdeburg-Neustadt.

2. Fondants. Weiche, auf der Zunge leicht zergehende Zuckerwaren, deren Masse aus Zucker, Stärkesirup und meist auch aus Invertzucker besteht. Diese Masse wird im Dampfkochkessel bis etwa 117° gekocht und dann in der sog. Tabliermaschine, einer Art Kollergang, oder in kontinuierlich arbeitenden Fondantmaschinen, wie solche z. B. von der Maschinenfabrik OTTO HÄNSEL, Birkigt-Dresden, gebaut werden, in denen sich eine Schnecke schnell dreht, unter Abkühlung und starker Bewegung zur feinkörnigen Krystallisation gebracht. Diese Fondantmasse wird unter leichtem Erwärmen mit Aroma und Farbe versetzt und dann in Stärkepuder ausgegossen, in den mittels Formen entsprechende Vertiefungen eingedrückt waren; man läßt dann erkalten und trennt die Stücke vom Puder. Diese Arbeit kann durch Form-, Gieß- und Auspudermaschinen erleichtert werden. Die Fondantzuckerwaren werden teils als solche verbraucht, teils dienen sie als Kerne für Pralinen.

3. Dragees und überzogene Samen. Es handelt sich um Erzeugnisse, die mit nach und nach aufgetragenen Schichten aus Zucker versehen werden, auch unter Zusatz von Gummi, Farbe, Aromastoffen, Kakaopulver u. dgl. Die Erzeugung der Schichten erfolgt so, daß man in dem rotierenden, die Kerne enthaltenden sog. Drageekessel (Bd. V, 460, Abb. 251) entweder mit oder ohne Erwärmung nach und nach Zuckerlösung, auch fein gepulverten Zucker oder Stärkemehl gibt, womit die Einzelkerne sich dann überziehen. Die eigentlichen Dragees haben einen Kern aus Zucker oder einer Zuckerware, werden kugel-, linsen- oder eiförmig hergestellt und erhalten eine glatte und meistens glänzende Oberfläche. Ganz kleine Dragees sind die sog. Liebesperlen, Nonpareille, womit Zuckerwaren bestreut werden. Feinere Dragees erhalten Überzüge von Silber oder von Gold. Bei überzogenen Samen, von denen die „gebrannten Mandeln“ am bekanntesten sind, gibt man die Zuckerlösung in heißem Zustande hinzu und erzeugt so eine gekrauste Oberfläche, die durch Überziehen mit arabischem Gummi Glanz erhalten kann.

4. Marzipanwaren. Mandeln werden gebrüht, durch Quetschen zwischen Gummiwalzen entschält, grob zerkleinert, im Verhältnis 2:1 mit Zucker gemischt, auf Walzenstühlen (vgl. Schokoladenherstellung, Bd. VI, 308) bis zu einer bestimmten, nicht sehr hohen Feinheit gewalzt und dann unter Bewegung bei einer Wärme von 75—90° im Abröstkessel (Abb. 292) erhitzt, bis die Masse nicht mehr am Finger klebt. Dieser Zustand ist durch die Höhe des Wassergehaltes und anscheinend durch eine teilweise Gerinnung des Eiweißes bedingt. Nach dem Erkalten wird die so erhaltene „Marzipan-Rohmasse" mit weiterem Puderzucker (Zusatz $^1/_4$—$^1/_3$—$^1/_2$—1 Tl. auf 1 Tl. Rohmasse) unter Kneten gemischt, „angewirkt", und dann geformt. Üblich sind geringe Zusätze von Stärkesirup oder von Invertzucker. Aus Nüssen macht man in ähnlicher Weise, meist mit Kakaozusatz, die Nougatmasse.

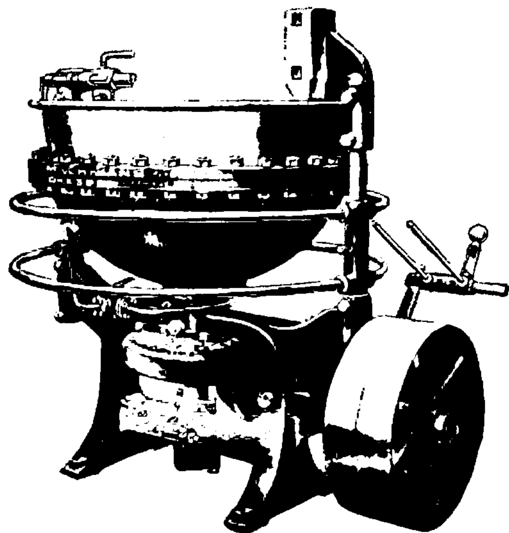


Abb. 292. Abröstkessel mit Dampfheizung von J. M. LEHMANN, Dresden-A.

5. Pralinen. Die Kerne sind Mandeln, Nüsse, Zuckerwaren oder Fruchtzubereitungen verschiedenster Art, auch flüssige Füllungen, die einen Schokoladenüberzug besitzen.

Herstellung: *a)* Ein vorher fertiggestellter Kern wird mit Schokoladenmasse überzogen: Dies erfolgt entweder im Handbetrieb, indem man den auf eine Gabel gespießten Kern eintaucht, oder mittels Überziehmaschinen, wie solche z. B. von WINKLER & DÜNNEBIER, Neuwied, gebaut werden. In diesen Apparaten werden die auf einem Gitter durchgeführten Kerne mit Schokolade übergossen und dann auf laufendem Bande in die Kühlanlage geführt. Der Kern besteht aus einer festen oder halbfesten Masse. Diese Kerne werden entweder geformt oder gegossen. Der Kern kann auch aus einer Zuckerkruste mit flüssigem Inhalt bestehen. Zu deren Herstellung gießt man die in der Wärme gesättigte und meist alkoholhaltige Zuckerlösung in Maispuderformen, worauf sich durch Erstarrung und Verdunstung außen eine Zuckerkruste bildet. Der Schokoladenüberzug gibt dieser Kruste nachher die nötige Festigkeit.

b) Es wird zunächst aus Schokolade eine Hohlform gegossen und diese entweder mit einer Creme oder einer Flüssigkeit gefüllt. Die Hohlformen werden dann entweder mit flüssiger Schokolade verschlossen, oder es werden zwei Hälften nach ihrer Füllung mit Hilfe von Schokolade aneinandergeklebt.

Wirtschaftliches. Die Zuckerwarenindustrie deckt sich zum Teil mit der Schokoladenwarenindustrie (Bd. VI, 314). Aus Zuckerbäckerei und Konditorei hervorgehend, hat sie sich schnell entwickelt; seit 1875 stieg die Zahl der Betriebe in Deutschland um das 10-, die der Beschäftigten um das 5fache. Sie umfaßte 1925 in Groß-, Mittel- und Kleinbetrieben 1890 Betriebe, 23 900 Personen und 14 900 *PS* Maschinenleistung. 60% der Beschäftigten sind weiblich. Standorte der Industrie sind besonders Freistaat Sachsen, Berlin, Hamburg, Köln, Herford, Maingegend. Vertreten wird die Industrie durch die VEREINIGUNG DEUTSCHER ZUCKERWAREN- UND SCHOKOLADE-FABRIKANTEN, E. V., Würzburg, gegr. 1901, mit zahlreichen Zweigvereinen. Über dieser Vereinigung und dem VERBAND DEUTSCHER SCHOKOLADE-FABRIKANTEN, E. V., Dresden, steht seit 1919 als Dachverband der REICHSBUND DER DEUTSCHEN SÜSZWAREN-INDUSTRIE.

Gewerblich ist die Zuckerwarenherstellung — neben der Herstellung süßer Backwaren — Sache der Konditorei, die 1925 9 100 Betriebe, 47 000 Personen und 12 000 *PS* umfaßte.

Literatur: Geschichte: EDM. O. V. LIPPMANN, Geschichte des Zuckers. 2. Aufl., Berlin 1929. — Technische Anleitungen: J. STARK, Die Zuckerwarenindustrie. Leipzig 1927. — K. PAUL, Die Kakao-, Schokolade- und Zuckerwarenfabrikation. 3. Aufl., Trier (o. J.). — G. SOMMER, Die Bonbonfabrikation. 5. Aufl., Bernburg (o. J.). — Zeitschrift: KAZETT, Dresden-A 1. — Ferner Konditor-Zeitschriften und -Bücher.

Heinrich Fincke.

Zugmesser dienen zur Bestimmung des Zuges, der in der Verbindungsleitung zwischen Gasräumen verschiedenen Druckes herrscht. Da nach bekanntem physikalischem Gesetz die vom Gasraum höheren Druckes zum Gasraum niederen Druckes übertretende Menge proportional der Wurzel aus der Druckdifferenz ist, wendet man meist Gasmanometer an, wie sie bereits im Bd. V, 558, beschrieben sind, in Form des Differentialmanometers, bei denen schon geringe Druckverschiedenheiten abgelesen werden können, u. zw. in Form von Verschiebung von Flüssigkeitssäulen oder Durchbiegung von Metallmembranen. Bei ersterer Ausführung wird ein einschenkliges Manometer mit einem festen oder verstellbaren Anzeigerohr versehen (Bd. V, 326), um selbst kleine Verschiebungen gut sichtbar zu machen, oder bei senkrechter Skala die Übereinanderschichtung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten benutzt, deren Trennungslinie abgelesen wird. Bei letzterer Ausführung wird eine besonders empfindliche Membran mehr oder weniger durchgebogen und wirkt auf einen Zeiger ein. Die BOURDON-Feder ist meist zu kompakt, besser eignet sich die Membranscheibe mit mehreren zentrischen Wellen; in beiden Fällen wird die Durchbiegung durch Hebel auf einen Zeiger übertragen, der direkt die *mm* Wassersäule angibt. Es hat sich gezeigt, daß die Membran nur dann dauernd richtig anzeigt, wenn sie vor dem Einsetzen etwa 100 000mal hin- und herbewegt wird. Immerhin ist es erforderlich, von Zeit zu Zeit die Nullstellung zu prüfen, wozu am besten ein Zweiweghahn dient, der von der Meßleitung auf Luft umschaltet. Damit Metallmembranen angreifenden chemischen Gasen nicht ausgesetzt werden, läßt man in die Verbindungsleitung ein Schutzgas, z. B. Luft, eintreten, jedoch so, daß es die Anzeige selbst nicht beeinflußt.

Die Verschiebung der Flüssigkeitssäule kann auch kenntlich gemacht werden durch eine Waage mit mehr oder weniger Ausschlag. Die älteste Form, das Dasymeter (*D. R. P.* 52318, Bd. V, 560), stellt eine Glocke dar, deren Eintauchtiefe durch ein Gewicht geregelt wird und daher mit dem Gasdruck in der Glocke schwankt. Nach diesem Prinzip sind die Zugmesser von METRUM, Berlin (Bd. V, 326, Abb. 180), gebaut. Die Flüssigkeit, meist ein Öl, muß natürlich umso größere Höhe besitzen, je mehr Druck gemessen werden soll. Demgegenüber ist das Prinzip der Ringwaage für beliebig hohe Drücke verwendbar. Wie bereits im Bd. III, 545, beschrieben, besteht sie aus einem ringförmigen Gefäß, das mit einer Scheidewand versehen ist, damit das zu prüfende Gas auf die darin enthaltene Flüssigkeit auf der einen oder anderen Seite einwirkt und damit den Ring, der durch ein Gegengewicht oder eine Feder ausbalanciert wird, dreht. Die Ringwaage kann aus Metall oder Glas bestehen; im letzteren Falle nimmt man häufig Quecksilber zur Füllung. Wie leicht ersichtlich, kann die Empfindlichkeit beliebig gesteigert werden, zumal der Zeiger direkt befestigt ist, also keine Übersetzung benötigt.

Soll der Unterdruck eines Apparates gemessen werden, so wird die Leitung mit der einen Seite des Zugmessers verbunden. Wird aber eine Druckdifferenz gemessen, so wird auch die andere Seite angeschaltet; die Anzeige gibt dann direkt den Unterschied beider Prüfstellen. Damit der Ausschlag nicht zu groß wird, empfiehlt es sich, einen Doppelhahn einzuschalten oder einen besonders hierfür konstruierten Doppeleinschalthahn, der zwangläufig arbeitet. Ein ähnlicher Hahn kann auch zur Umpolung dienen.

Gegenüber den beschriebenen manometerartigen Zugmessern kann man auch direkt den Zug in einer Leitung messen, wenn man sie mit einem leicht beweglichen Körper verbindet, der sich in einem Rohr mehr oder weniger anhebt, je nachdem er durch eine Feder oder ein Gewicht behindert ist. Man verwendet hierzu Kugeln, Scheiben oder Schalen, die ev. an einem Teile befestigt sind und das Maß für den Zug abgeben. Doch müssen die Meßleitungen vollkommen sauber sein, damit der Zug nicht gestört ist. Eine andere Messung wird mittels eines Stutzens vorgenommen, der einen ganz bestimmten Durchgang besitzt, also je nach dem Zug

eine bestimmte Menge Luft einströmen läßt. Siehe auch Gasgeschwindigkeitsmesser (Bd. V, 548). Doch darf natürlich die eintretende Luft das zu messende Gas nicht beeinträchtigen.

Die Zugmesser werden oft mit Registrierung und elektrischer Übertragung verbunden, für moderne Kesselhäuser sogar mit Dunkelfeldskalen, damit ihre Angabe von weither sichtbar wird.

Die Zugmesser finden Verwendung bei Feuerungsanlagen (Bd. V, 326), Ventilation, im Fabrik- und Grubenbetrieb, bei der Förderung von Gasmengen mit und ohne Ventilation, bei der Herstellung, Behandlung und Verwendung von Gasen, wie Erhitzen, Kühlen, Waschen, Reinigen, Trocknen u. s. w. *H. Rabe.*

Zündhölzer s. u. Zündwaren.

Zündsätze s. Feuerwerkerei, Bd. V, 336.

Zündwaren (Feuerzeuge) sind Mittel zum Entzünden brennbarer Gegenstände, d. h. zur Feuererzeugung. Im besonderen versteht man darunter die Zündhölzer (Reibzündhölzer, Streichhölzer), die alle anderen Feuerzeuge zum größten Teil verdrängt haben. In neuerer Zeit kamen daneben Feuerzeuge mit pyrophoren Legierungen (in der Regel Cereisenlegierung, Bd. III, 164) auf, die als Lunten- und besonders als Benzinfeuerzeuge Verwendung finden. Infolge der mangelhaften Konstruktion vieler dieser Feuerzeuge beherrschen jedoch die Zündhölzer heute wieder überwiegend den Markt.

Nicht unter den Begriff „Zündwaren" fallen die für militärische (artilleristische u. s. w.) bzw. montanistische Zwecke bestimmten Zündungen, wie Zündhütchen, Sprengkapseln (Bd. IV, 716), Geschoß- und Geschützzündungen, Zündschnüre (Bd. V, 342) sowie die in dieselbe Gruppe der Zündmittel (s. Explosivstoffe, Bd. IV, 749) und Feuerwerkskörper (s. Bd. V, 337) gehörenden Zündbänder und Zündstreifen, die zum Entzünden von Grubenlampen dienen.

Auch die sog. Feuer- oder Kohlenanzünder, die in Form gegossener oder gepreßter Tafeln, bestehend aus Paraffin, Montanwachs, Pech, Naphthalin, Harz u. s. w. und Sägespänen, Korkmehl u. dgl. im Handel sind, sind nicht unter die „Zündwaren" im eigentlichen Sinne zu rechnen, da sie nur zur mittelbaren Feuerübertragung dienen. Gelegentlich werden diese Anzünder auch unter Zusatz von Sauerstoffträgern gefertigt (vgl. z. B. *D. R. P.* 371 414 [1920]) oder mit einem Zündsatz versehen (vgl. *Schw. P.* 103 178 [1922]).

Geschichtliche Entwicklung[1]. Das Bedürfnis nach Mitteln zum Feueranzünden ist so alt wie die menschliche Kultur; wenn man aber von den primitiven Mitteln (Reiben von Hölzern, Stahl, Feuerstein und Feuerschwamm [Zunder] bzw. Schwefelfäden) absieht, so ist die Geschichte der Zündwaren kaum älter als 100 Jahre. Das erste in größerem Maßstab hergestellte Fabrikat war das sog. „Tunk- oder Tauchfeuerzeug" (briquet oxygéné), das von CHANCEL, einem Assistenten THÉNARDs, in Paris im Jahre 1805 erfunden wurde. Das Feuerzeug bestand aus 2 Teilen, dem „Zündhölzchen", das am einen Ende mit einer Mischung aus Kaliumchlorat, Schwefel und Gummi versehen war, und dem „Zündfläschchen", das mit *konz.* Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt. Tauchte man das Hölzchen in die Schwefelsäure, so zersetzte sich das Kaliumchlorat unter Entzündung des Schwefels. Diese Tunkfeuerzeuge kamen im 2. Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts in größerem Umfange in den Handel. Die Unannehmlichkeiten, die sich bei der Verwendung der *konz.* Schwefelsäure ergaben, verschafften später dem ortsgebundenen DOEBEREINERschen Platin-Wasserstoff-Feuerzeug (1823) eine gewisse Bedeutung neben den erwähnten Tunkfeuerzeugen.

Die Geschichte des eigentlichen Reibzündholzes ist in ihren Anfängen in Dunkel gehüllt; wie in der Geschichte mancher Industrieerfindung wird auch hier die Priorität von mehreren Nationen

---

[1] Vgl. HERREN, Amtl. Ber. d. Pariser Industrieausstellung, Hannoversche Mitt. **1857**, 272, sowie *Wagner J.* **3**, 509 [1857]. – NICLÈS, Ann. gén. civ. **4**, 645 [1865]. – THIEL, Gewerbl. f. d. Großherzogt. Hessen **1866**, 121; *Wagner J.* **12**, 747 [1866]. – BECK, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1879**, Nr. 18. – CLAYTON, *Chem. News* **104**, 223 [1911]. – FISCHER, *Ztschr. angew. Chem.* **26**, I, 73 [1913]. – v. KLINCKOWSTROEM, Geschichtsbl. f. Techn. Ind. u. Gew. **2**, 226 [1915]. – NIEMANN, Arch. f. d. Geschichte d. Natwiss. u. Techn. **7**, 299; **8**, 206; Umschau **29**, 467 [1917]; *Chem.-Ztg.* **46**, 187 [1922]. – VIR, Pharm. Post **51**, 217 [1918]. – SZILÁGYI, *Chem.-Ztg.* **46**, 187 [1922]. – KELLEN, *Chem.-Ztg.* **45**, 205 [1921]; **46**, 188 [1922]. – MARTELL, *Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **25**, 105 [1930]; Umschau **36**, 290 [1932] (mit Abbildungen älterer Zündhölzer).

beansprucht. Ein einzelner Erfinder dürfte nach neueren Forschungen wohl überhaupt nicht in Betracht kommen; es mußte vielmehr eine Reihe von Vorschlägen, von denen häufig einer aus dem anderen hervorging, erprobt werden, bis ein brauchbares Erzeugnis erhalten wurde. Die Eigenschaft des Phosphors, sich beim Reiben zu entzünden, ist schon sehr frühzeitig zur Feuererzeugung verwertet worden (BOYLE [1680], PILÂTRE DE ROZIERS [1756–1785], INGERHOUSS [1780], LICHTENBERG [1784], ALEXANDER VON HUMBOLDT [1799] u. a.). Solche Versuche wurden auch von PEYLA in den Achtzigerjahren des 18. Jahrhunderts in Turin („Turiner Lichtchen") und von DERÉPAS (1809) und DEROSNE (1816) in Paris ohne wesentlichen praktischen Erfolg unternommen. Die ersten Reibzündhölzer dürfte der englische Apotheker JOHN WALKER in Stockton-on-Tees im Jahre 1827 angefertigt haben. Bekanntgeworden sind diese Hölzer jedoch erst durch das *E. P.* 6335 von SAMUEL JONES vom 20. November 1832, der sie unter dem Namen „lucifer matches" in den Handel brachte. Die Hölzer, die vielfach auch als CONGREVEsche Zündhölzer bezeichnet wurden, waren an dem einen (geschwefelten) Ende mit einer Zündmasse aus 1 Tl. Kaliumchlorat, 2 Tl. Schwefelantimon und Gummilösung überzogen und wurden durch rasches Hindurchziehen zwischen zusammengefaltetem Sand- oder Glaspapier zur Entzündung gebracht. (Wer den CONGREVEschen Zündhölzern den Namen gegeben hat, ist nicht mit Sicherheit festzustellen; es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie nach dem englischen General und Erfinder von Leucht- und Brandraketen gleichen Namens, der um die damalige Zeit weit bekannt war, benannt worden sind.) Die CONGREVEschen Hölzer hatten den Nachteil, daß sie nur schwer zur Entzündung kamen und die Masse sich beim Reiben infolge des erforderlichen hohen Druckes häufig unwirksam abstreifte, weshalb man ihr aus naheliegenden Gründen reibungsempfindliche Stoffe, wie Knallquecksilber, Knallsilber und Phosphor zusetzte (*Dinglers polytechn. Journ.* 46, 392 [1832]). Auf wen der Gedanke, Phosphor zu verwenden, zurückzuführen ist, ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Es ist anzunehmen, daß die Erfindung eine außerordentlich rasche Verbreitung fand, und daß zur selben Zeit mehrere Erfinder – mehr oder weniger unabhängig voneinander – auf den gleichen Gedanken der Verbesserung der Zündfähigkeit durch Zusatz von Phosphor kamen. Häufig wird in dieser Beziehung in der deutschen Literatur der Württemberger JOH. FRIEDR. KAMMERER genannt, der Phosphorzündhölzer bereits 1832 hergestellt und versandt haben soll. Der Beweis, daß KAMMERER der (alleinige) Erfinder dieser Hölzer ist, konnte jedoch nicht erbracht werden, wenn auch KAMMERER, einer recht umstrittenen Persönlichkeit, das Verdienst, die Erfindung gebrauchsfertiger gemacht zu haben, sicher nicht abzusprechen ist. (Noch weniger dürfte der ungarische Student IRINYI der Erfinder der Phosphorzündhölzer sein, da er wohl erst 1836 solche Hölzer hergestellt hat.) Im Jahre 1833 wurden die Phosphor- oder „deutschen" Zündhölzer bereits in beträchtlichem Umfang – vor allem in Österreich und auch in Deutschland – erzeugt und in den Handel gebracht. In Österreich waren es neben JOS. SIEGL in Ottakring, der bereits am 10. September 1832 ein Privileg auf die Herstellung von Zündhölzern erhielt, STEPHAN ROMER, der Erfinder des Hobelns der Hölzchen, und J. PRESHEL in Wien, welche die Phosphorhölzer in großem Maßstab fabrizierten. Ziemlich um dieselbe Zeit wurden auch von MOLDENHAUER und ANTON in Darmstadt Phosphorzündhölzer hergestellt. Diese Hölzer, deren eines in geschmolzenen Schwefel getauchtes Ende einen Zündkopf aus Phosphor, Kaliumchlorat und Gummilösung trug, hatten den Nachteil, daß sie ungemein leicht entzündlich und infolge der explosionsartigen Verbrennung – die brennende Masse spritzte häufig heftig umher – recht gefährlich waren. Zahlreiche Unglücksfälle beim Gebrauch sowie die große Feuers- (und auch Explosions-) Gefahr bei der Fabrikation und dem Transport der Hölzer führten dazu, daß ihre Herstellung in mehreren Ländern (im Königreich Hannover z. B. im Jahre 1835) vorübergehend verboten wurde. Im gleichen Jahre schlug TREVANY in Wien vor, das Kaliumchlorat in der Zündmasse durch andere Sauerstoffträger, wie Mennige und Braunstein, zu ersetzen; aber auch diese Massen waren noch recht gefährlich. Erst die Verwendung von Bleidioxyd (PRESHEL, 1837) und dem sog. „Gemenge" (Gemisch aus Bleinitrat und Bleidioxyd, das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Mennige entsteht) ebenfalls durch PRESHEL (1840) an Stelle von Kaliumchlorat führte zu Hölzern, die einerseits leicht entzündlich waren und andererseits weniger Gefahren brachten. Mit dem Bekanntwerden der letztgenannten Masse hat die Zündwarenfabrikation ihren großen Aufschwung genommen. Bald folgten weitere wichtige Verbesserungen, wie die Einführung von Wachs, Stearinsäure oder Harz als brennbare Imprägnierungsmittel an Stelle von Schwefel (PRESHEL) sowie vor allem die Anwendung von Leim als Ersatz des hygroskopischen Gummis (MOLDENHAUER, BOETTGER). Im Jahre 1845 wurde die erste schwedische Zündholzfabrik von LUNDSTROEM in Jönköping begründet und damit der Grundstein zu der heute so bedeutungsvollen Monopolstellung der schwedischen Zündholzindustrie gelegt. Wenige Jahre darauf (1848) stellte BOETTGER in Frankfurt die ersten sog. Sicherheits- oder Schwedenhölzer her. (Nach neueren Forschungen ist die Erfindung als eine rein deutsche anzusehen, während den Schweden das Verdienst zukommt, sie praktisch verbessert und auf den großen Markt gebracht zu haben.) BOETTGER verwendete zu seinen Hölzern an Stelle des weißen Phosphors den 1847 von SCHROETTER in Wien entdeckten ungiftigen roten Phosphor, den er – in wenig praktischer Anordnung – auf das eine Ende eines Holzstäbchens auftrug. Das andere Ende des Stäbchens war mit der phosphorfreien Masse versehen. Für den Gebrauch wurden die ziemlich langen Hölzer in der Mitte zerbrochen und die beiden Köpfe aneinander gerieben. An der Vervollkommnung der Sicherheitshölzer haben neben LUNDSTROEM insbesondere W. ZUERN, COIGNET in Paris und B. FUERTH in Schüttenhofen mit Erfolg gearbeitet, doch fanden die neuen Hölzer vor den beliebteren überall entzündlichen Phosphorhölzern zunächst nur wenig Beachtung. Erst nachdem aus gesundheitlichen Gründen (Phosphornekrose der Zündholzarbeiter, Selbstmorde) die Herstellung von Weißphosphorhölzern in den meisten Ländern verboten wurde, fanden die Sicherheitshölzer größere Verbreitung. Heute beherrschen sie fast ausschließlich den Markt. Das erste Weißphosphorverbot erließ Dänemark im Jahre 1874; in Deutschland ist die Herstellung seit dem 1. Januar 1907 untersagt. Zuletzt schloß sich China dem Weißphosphorverbot an, während andere Länder die Fabrikation mit hohen Abgaben belegten und ein Ein- und Ausfuhrverbot einführten.

Neben den Sicherheitshölzern finden an jeder Reibfläche entzündliche Hölzer heute nur beschränkten Absatz. Als Ersatz für den weißen Phosphor enthalten sie in der Regel das ungiftige Tetraphosphortrisulfid (Phosphorsesquisulfid, Bd. VIII, 390, SÉVÈNE und CAHEN, 1895) neben Kaliumchlorat. Eine Reihe anderer Ersatzstoffe für den weißen Phosphor ist im folgenden unter „Roh- und Ausgangsstoffe“ aufgeführt.

Die Ausbildung und Konstruktion von Maschinen zur Zündwarenfabrikation ist vor allem LUDWIG ANTON in Darmstadt und den Fabriken BADISCHE MASCHINENFABRIK DURLACH, vorm. G. SEBOLD und Maschinenfabrik A. ROLLER, Berlin, zu danken. Die Einführung der modernen Maschinen geht auf das Ende der Sechzigerjahre des vorigen Jahrhunderts zurück. Die ersten Automatmaschinen, die eine Reihe von Arbeitsvorgängen selbsttätig ausführen, sind in Amerika in den Neunzigerjahren konstruiert worden. In Deutschland ging man vor ungefähr 3 Jahrzehnten zum Bau solcher Maschinen über.

Roh- und Ausgangsstoffe. Holzarten und ihre Verarbeitung. Das zu Zündhölzern zu verarbeitende Holz muß die Eigenschaft haben, sich leicht zu Stäbchen, dem sog. „Holzdraht“, hobeln oder schälen zu lassen. Durch Hobeln (Pressen durch Hobeleisen) erhält man runde und dichte Hölzchen, durch Schälen, d. h. Abdrehen, eines Spanes von der Oberfläche des Holzklotzes und „Abschlagen“ der so erhaltenen dünnen Bänder mit einem Messer vierkantige, weniger dichte und daher porösere Stäbchen, welche die Imprägnierungsmittel und das Paraffin besser aufsaugen als die gehobelten Hölzer. Diese sind dagegen für die Herstellung der heute nur noch in geringem Umfang gefertigten Schwefelhölzchen besser geeignet, da der geschmolzene Schwefel nicht, wie das Paraffin, in das Holz eindringt.

Für den runden Holzdraht ist jedes weiche Nadelholz, wie Tannen-, Kiefern- und Fichtenholz, brauchbar, das lufttrocken verarbeitet und luftig, aber regen- und sonnengeschützt, aufbewahrt wird. Für die Herstellung des vierkantigen Holzdrahtes ist das harzfreie Holz der Aspe (Espe, Zitterpappel) weitaus am besten geeignet. Es stammt vorwiegend aus dem nördlichen Rußland und den östlichen Randstaaten und wird dort auch für manche Länder, die über geeignetes Holz nicht verfügen, vielfach zu Holzdraht verarbeitet. Die Vorzüge des Aspenholzes liegen vornehmlich in der gleichmäßigen Beschaffenheit (geringer Abfall beim Schälen) und in der rein weißen Farbe, die den Hölzchen ein gutes Aussehen verleiht. Daneben wird noch vielfach Pappelholz, Lindenholz, zuweilen auch Birken-, Weiden-, Fichten- und Kiefernholz zu Holzdraht verarbeitet. Die Holzstreifen zur Herstellung der Zündholzschachteln werden ebenfalls durch Schälen gewonnen.

Als Ersatzstoffe für Holz hat man aus faserigem Torf hergestellte Stäbchen sowie solche aus Pappe und Kunstholz versucht, doch haben diese Stäbchen kaum Eingang gefunden. Neuerdings wurde empfohlen, pflanzliche Stengel (Espartogras, Alfafaser u. s. w.) als Holzdrahtersatz zu verwenden (ROSSI, *F. P.* 682690 [1929]). In den südlichen Ländern werden — nicht zuletzt aus Mangel an geeigneten Holzsorten — neben den Zündhölzern auch die Wachskerzchen vielfach benutzt. Sie bestehen aus einem aus zusammengedrehten Baumwollfäden gefertigten Docht, der mit Wachs-Paraffin- oder Ceresin-Paraffin-Mischungen getränkt ist, und haben vor den Zündhölzern den Vorzug, daß sie länger und vor allem wesentlich heller brennen.

Als chemische Ausgangsstoffe für die Zünd- und Reibmassen kommen brennbare Stoffe und Sauerstoffträger, ferner Bindemittel, Imprägnierungsmittel, Reib-, Farb- und Füllstoffe in Betracht.

Von den brennbaren Stoffen sind vor allem Phosphor, Schwefel (gemahlener Stangenschwefel), Phosphorsesquisulfid, Schwefelkies, Schwefelantimon (Grauspießglanz und Goldschwefel) und Bleithiosulfat zu nennen. Für die Zündmassenfabrikation wurden daneben folgende Stoffe vorgeschlagen: fester Phosphorwasserstoff (*D. R. P.* 192028), Phosphorsuboxyd (*Griesheim, D. R. P.* 157382), Ferrocyanverbindungen, Persulfocyansäure (CRAVERI, *D. R. P.* 99151), Rhodanverbindungen, ferner Polythionate (GANS, *D. R. P.* 105352; RIEDEL, *D. R. P.* 197865),

Sulfocuprobariumpolythionat (*D. R. P.* 105 672, 157 424), Hypothiophosphit oder Sulfophosphit (*Griesheim, D. R. P.* 153 188; s. auch GARTENMEISTER, *D. R. P.* 243 941) u. v. a. Die letztgenannten Stoffe haben jedoch kaum bzw. nur vorübergehend Eingang in die Praxis gefunden.

Als Sauerstoffträger werden Kaliumchlorat, -nitrat und -bichromat, Mennige, Bleidioxyd, Bleinitrat (und das aus beiden bestehende „Gemenge"), Braunstein, Calciumplumbat (ROTTEN, *D. R. P.* 86203) u. a. verwendet; als Bindemittel Leim (säurefreier Lederleim), Gummiarten, Dextrin, natürliche und künstliche Harze und auch Kautschuk (für wasserbeständige Hölzer, OHIO MATCH COMPANY, *A. P.* 1 529 322 [1925]) und Gelatine. Auch wasserlösliches Eiweiß, das beim Trocknen der Masse bei 60—70° unlöslich wird, ist empfohlen worden (*I. G., E. P.* 314 852 [1929]).

Die meisten dieser Ausgangsstoffe sind bereits an anderen Stellen dieses Werkes behandelt worden.

Zu den Imprägnierungsmitteln für die Holzstäbchen gehören einerseits die Mittel zur Verhütung des Nachglimmens, in erster Linie Ammoniumphosphat neben Phosphorsäure, Ammoniumsulfat, Alaun u. s. w., und die brennbaren Imprägnierungsmittel, wie Schwefel, Paraffin, Stearin, Ceresin, Wachs und Harze. Das meist verwendete Imprägnierungsmittel ist das Paraffin, das in Form der gelben bis bräunlichen Schuppenparaffine vom *Schmelzp.* 38—39° bzw. 50—51° benutzt wird.

Emulsionen der genannten brennbaren Imprägnierungsmittel mit Wasser, Leim, Glycerin, Sauerstoffträgern und flüchtigen organischen Verbindungen zum Imprägnieren von Zündhölzern hat SCHULZ (*E. P.* 213 544 [1924]) empfohlen.

Als Stoffe zur Erhöhung der Reibungsempfindlichkeit dienen Glaspulver, Bimsstein, Sand, Kreide, Kieselgur, Quarzmehl, Schlacken- und Schmirgelpulver, Zement u. a., als Farb- und Füllstoffe Mennige und Braunstein sowie Ocker, Umbra, Smalte, Ultamarin, Bariumchromat, Schwerspat und in größerem Umfange Zinkweiß, ferner Teerfarbstoffe.

Zur Herabminderung der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeitseinwirkungen können Überzüge aus Lack- oder Wachslösungen, gefärbtem Stearin u. s. w. dienen.

Zündmassen. An eine gute Zündmasse sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Die Masse darf sich erst bei kräftigem Reiben an der Reibfläche entzünden. — 2. Die Entzündung muß möglichst gleichmäßig an allen Stellen des Köpfchens erfolgen, ohne daß dabei die brennende Masse umhergeschleudert wird. — 3. Die Masse muß fest am Hölzchen haften. — 4. Die Masse muß eine genügende Lager- und Feuchtigkeitsbeständigkeit haben, so daß die Hölzchen auch nach längerer Lagerung an der Luft unvermindert zündfähig sind.

Die Zündmassen lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

a) Zündmassen mit gewöhnlichem Phosphor. Nach dem Inkrafttreten des Weißphosphorverbotes in den meisten Ländern ist die chemische Zusammensetzung der Zündmassen mit gewöhnlichem (weißem, gelbem) Phosphor heute nur noch von geschichtlicher Bedeutung, so daß in dieser Hinsicht auf die ältere Literatur verwiesen werden kann[1]. Die Zündmassen enthielten ursprünglich bis 18% Phosphor, dessen Menge später auf 4,5—7% herabgesetzt wurde, außerdem etwa 50—55% Mennige, Bleidioxyd oder „Gemenge" neben Bindemitteln (vor allem Dextrin neben Leim u. a.) und Farbstoffen. Die Herstellung erfolgte durch Einrühren des Phosphors in die kochende Lösung des Bindemittels und der Sauerstoffträger in die erkaltete Masse.

[1] Zündmassen mit weißem Phosphor, angegeben von WAGNER, PAYER, MOLDENHAUER, BOETTGER, WINTERFELD, WITTSTEIN, JETTEL, KRUG, sind in MUSPRATTS Chemie, Bd. X, 709, aufgeführt.

b) Zündmassen für Sicherheits- oder „schwedische" Hölzer. Die Zündmassen für diese Hölzer, die sich nicht überall, sondern nur an einer besonderen Reibfläche entzünden lassen, enthalten keinen Phosphor. Dieser bildet dagegen einen wesentlichen Bestandteil der Reibflächenmasse, die mit Hilfe von Bindemitteln auf die Seitenflächen der Schiebeschachteln aufgestrichen wird.

Der Hauptbestandteil der Zündmassen ist Kaliumchlorat, dem brennbare Stoffe, wie Schwefel oder auch Metallsulfide (Schwefelantimon, Schwefelkies), beigemengt sind. Das Kaliumchlorat kann zum Teil durch andere Sauerstoffträger, wie Kaliumbichromat, Blei- oder Mangandioxyd, ersetzt werden. Der an sich explosive Satz wird durch Zugabe von Füllstoffen, wie Glaspulver, Sand, Kieselgur, und Farbstoffen, wie Umbra, Ocker u. s. w., phlegmatisiert („Dämpfen des Brandes"). Als Bindemittel dienen Leim, Gummiarten und Dextrin. Die Massen für die Reibflächen enthalten neben rotem amorphem Phosphor Schwefelantimon (Schwefelkies), ferner Reibmittel, wie Glaspulver, Kreide, Bimsstein, und die erwähnten Bindemittel.

Das Mischungsverhältnis der Bestandteile für die Zünd- und Reibmassen ist in den einzelnen Fabriken oft sehr verschieden und wird, wie auch die Anleitung zur Herstellung und Mischung des Satzes, meist als Fabrikationsgeheimnis gehütet. Im folgenden soll die Zusammensetzung einiger Zünd- und Reibmassen mitgeteilt werden:

Eine braune Sicherheitsmasse wird nach KELLNER (Handbuch der Zündwarenfabrikation, Wien, Pest und Leipzig, 1886) auf folgende Weise erhalten: 150 Tl. Senegalgummi löst man in 200 Tl. Wasser, weicht gleichzeitig 20 *g* Tragantpulver in 300 Tl. Wasser auf (durch 24stündiges Digerieren unter häufigerem Umrühren), vereinigt beide Lösungen, kocht sie auf und gibt in diese Lösung 100 Tl. gepulvertes und gesiebtes Kaliumchlorat. Zu dieser Lösung bringt man ein mit Hilfe von Sieb- oder Mischmaschinen hergestelltes, fein gepulvertes Gemenge von 125 Tl. Kaliumbichromat, 30 Tl. Schwefel (gepulverter Stangenschwefel oder gewaschene Schwefelblüten), 33 Tl. Schwefelantimon, 50 Tl. pulverisiertes Kolophonium, 200 Tl. Mennige oder Bleisuperoxyd, 100 Tl. Umbra oder Terra di Siena, 100 Tl. Glaspulver oder Bimssteinpulver, dem man schließlich noch 150 Tl. heißen Wassers nachgegossen hat.

Hierzu als Reibflächenmasse für die Schachteln: 400 Tl. Dextrin weicht man in 400 Tl. Wasser ein, kocht die Masse auf, läßt sie erkalten und rührt in sie einen dünnen Brei von amorphem rotem Phosphor ein, den man durch Anrühren von 1000 Tl. Phosphor mit 2000 Tl. Wasser, Absetzenlassen und Abgießen des überstehenden Wassers hergestellt hat. In die Masse werden dann noch 200 Tl. Schlämmkreide (wobei Kohlensäureentwicklung auftritt), ferner 300 Tl. Umbra und 1000 Tl. feinst gepulvertes Schwefelantimon eingerührt und das Gemisch durch die Mühle getrieben.

Einige andere Zünd- und Reibmassen sind in der nebenstehenden Tabelle aufgeführt; weitere Vorschriften finden sich in MUSPRATTs Chemie, Bd. X, 711 ff. [1922].

Eine phosphorfreie Reibflächenmasse für Zündholzschachteln, an der alle Sicherheitszündhölzer sich entzünden lassen, empfahl CRAVERI (*D. R. P.* 114279 [1900]): 2 Tl. einer Rhodanverbindung, 1 Tl. Persulfocyansäure, 0,5 Tl. Kaliumxanthogenat, 4 Tl. Schwefelantimon und als Bindemittel 1 Tl. Gelatine.

Von neueren Vorschlägen, betreffend Herstellung von Zünd- und Reibmassen, sind zu erwähnen das *D. R. P.* 347120 [1920] von M. POHL, der eine Zündmasse, bestehend aus Kaliumchlorat, Schwefel, Ton, Bindemittel, Füllstoffen und Braunkohle, bekanntgibt, ferner das *D. R. P.* 505667 [1927] der *I. G.*, das die vorzugsweise oder ausschließliche Verwendung von Zement als Füllstoff für Zünd- und Reibmassen vorschlägt (Zündmasse: Kaliumchlorat, Schwefel und Zement; Reibmasse: roter Phosphor, Zement, Bindemittel). Eine Reibfläche, die sich besonders für Zündholzschachteln aus Metall eignen soll, beschreibt das *D. R. P.* 393460 [1923] von GERLACH und SCHÄUFFELE: 30% roter Phosphor, 30% Antimonsulfid, 25% Schmirgelpulver und 15% flüssiger Leim. Das *E. P.* 265378 [1927] von ROBINSON empfiehlt eine Reibmasse, die durch Vermischen von rotem Phosphor, Schwefelantimon, Reibmitteln und Stoffen, die bei der Kondensation Kunstharze (Formaldehydharze) geben, erhalten wird. Die Herstellung von Dauerreibflächen für Sicherheitshölzer durch Zusammenpressen von rotem Phosphor mit plastischen Metallen, wie Blei, WOOD-Metall u. s. w. (und ev. anderen Zusätzen), beschreibt das *D. R. P.* 431299 [1926] der CHEM. FABRIK KUNHEIM & CO., Berlin.

Zusammensetzung einiger Zünd- und Reibmassen für Sicherheitszündhölzer
(in Prozenten).

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zündmasse	Kaliumchlorat	61	58,9	48,4	53,8	56,8	42,5	56,4	50–52	50–52	54,8
	Kaliumbichromat	11	5,9		5	7	7	7	} 3–4	} 3–4	2,2
	Bariumchromat										1,6
	Schwefel				3		1,8	1,8	5		7,3
	Schwefelkies	8,5	5,9	22,6							
	Schwefelantimon					2		1,8			
	Bleidioxyd			22,6		11,3					
	Braunstein	5,5	11,7		6		7			10	
	Caput mortuum				6		28,3		10	10	2,7
	Umbra					5,7	7	8,5			
	Zinkweiß								7		3,9
	Schwerspat										4
	Kreide				1,2						
	Kieselgur										3,3
	Glaspulver	8,5	11,7		12	5,7		10,5	} 10–14	} 10–14	10
	Quarz										
	Leim						3,6		10–15	10–15	6,8
	Gummi	5,5	5,9	6,4	10	8,5	2,8	7			3,4
	Tragant				3			7			
	Kolophonium					3					
	Mennige									5	
Reibmasse	Roter Phosphor	47,3	33,3		22	34,5	40		50		34
	Schwefelantimon		33,3		37	34,5	40		10		32
	Schwefelkies	36,9	33,3								
	Glaspulver	15,8									13,6
	Kieselkreide								17		
	Braunstein				11						2,2
	Umbra					10,2					
	Kreide					7			5		2,2
	Leim	Leimwasser	Leimwasser		30		20				2,2
	Dextrin					13,8					3,3
	Gummi								18		9,5
	Tragant										1,0

Anmerkung: 1, 2, 3 = Zündmassen nach Angabe von JETTEL, Die Zündwarenfabrikation. Braunschweig 1871. – 4 = Zündmasse nach Angabe von ROSSEL, *Chem.-Ztg.* 5, 196 [1881]. – 5, 6, 7 = Zündmassen nach Angabe von FREITAG, Die Zündwarenfabrikation. Wien, Pest, Leipzig 1887. – 8, 9 = In Deutschland eingeführte Zündmassen. – 10 = Zündmasse nach Angabe von SCHUSTER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 70, 1164 [1926].

c) Zündmassen für an jeder Reibfläche entzündliche Hölzer (ohne weißen Phosphor). In diese Gruppe von Zündmassen gehören diejenigen, die als Ersatz des weißen Phosphors entweder amorphen Phosphor, Phosphorsesquisulfid oder phosphorfreie Zündstoffe enthalten. Die überall entzündlichen, phosphorfreien Hölzer, mit deren Herstellung sich bereits vor dem Erlaß des Weißphosphorverbotes zahlreiche Patente beschäftigten, hat man früher vielfach als die Zündhölzer der Zukunft angesehen. Infolge häufigen Versagens beim Entzünden und anderer Nachteile bürgerten sich diese Hölzer jedoch nicht so ein, wie man es erwartet hatte. Die heute in beschränktem Umfang hergestellten Zündhölzer enthalten fast ausschließlich das Tetraphosphortrisulfid (Phosphorsesquisulfid) als leicht entzündlichen Bestandteil („Sesquisulfidhölzer").

Wie aus älteren Vorschriften ersichtlich ist, hat man Phosphor-Schwefel-Verbindungen schon früher als Ersatz des weißen Phosphors verwenden wollen, doch waren diese flüssigen Phosphorsulfide zu leicht entzündlich. Erst das *D. R. P.* 101 736 [1898] von SÉVÈNE und CAHEN brachte eine brauchbare Masse, die als Zündstoff das schon erwähnte Phosphorsesquisulfid enthielt. Die Zusammensetzung der Masse für die sog. „S. und C.-Hölzer" wurde, wie folgt, angegeben:

9% Phosphorsesquisulfid, 20% Kaliumchlorat, 11% Eisenoxyd, 7% Zinkoxyd, 14% Glaspulver, 10% Leim und 29% Wasser. Eine andere Mischung enthält 10–12% Phosphorsesquisulfid, 40–43% Kaliumchlorat, 5% Zinkweiß, 5% Schlämmkreide oder Ocker, 20% Quarz- und Glaspulver und 20% Leim. Die Mischung wird mit etwa 1/3 ihres Gewichtes an Wasser zu Brei angerührt und wechselt in ihrer Zusammensetzung, je nachdem sie zu geschwefelten bzw. paraffinierten Hölzern oder Wachskerzchen verwendet wird. Die Explodierbarkeit der Zündmassen soll man durch geringen Zusatz von Eisen- oder Aluminiumsulfat herabsetzen können (DUBRISAY, *Bull. Soc. chim. France* [4] 1, 37 [1907]).

An Stelle des Phosphorsesquisulfids hat man auch andere leicht entzündliche Stoffe und Mischungen erprobt, denen man Sauerstoffträger zusetzte. So hat man – zum Teil bereits vor dem Bekanntwerden des Phosphorsesquisulfids – auch Gemische von Sauerstoffträgern und amorphem Phosphor neben anderen brennbaren Stoffen, wie Bleithiosulfat, Schwefel, Schwefelantimon, Goldschwefel und anderen Metallsulfiden, z. B. Zinksulfid, Rhodanmetallen, Cyanmetallen u. a., weiter als Kohlenstoffträger Stoffe wie Kohle, fettsaure (stearinsaure) Salze, Naphthalin, Phenanthren, aber auch Schellack und Harze verwendet. An Sauerstoff abgebenden Mitteln versuchte man außer dem Kaliumchlorat auch andere Chlorate, wie Bariumchlorat, ferner Kaliumchromat und -bichromat, Mennige, Bleidioxyd neben Bleinitrat, Kaliumpermanganat, organische Nitrate, wie Nitrocellulose, aromatische Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure und deren Salze, Diazoverbindungen u. s. w. Über die letztgenannten Stoffe s. unter Explosivstoffe (Bd. IV, 709).

ROSSEL (s. oben) gibt z. B. 2 Rezepte an:

I.	10 Tl.	Kaliumchlorat	II. 300 Tl.	Glaspulver
	7 „	chemisch reines und frisch gefälltes Bleithiosulfat	120 „	Braunstein
	2,5–2,9 „	Antimontrisulfid	160 „	Kaliumbichromat
	0,25 „	Gelatine	90 „	Schwefelblüten.

Diese Bestandteile werden in Wasser verrührt und fein gemahlen. Andererseits wird aus Wasser, 300 Tl. Gummi arabicum und 210 Tl. Leim die Bindemittellösung hergestellt und in diese das fein gepulverte und gesiebte Kaliumchlorat (1800 Tl.) eingerührt. Hierauf folgen nacheinander, alles gut vermahlen: 600 Tl. Bleithiosulfat, 450 Tl. Mennige und 25 Tl. Bariumthiosulfat.

Ferner empfiehlt ROSSEL auch eine Vorschrift für eine Zündmasse mit rotem Phosphor aus:

450 Tl.	Kaliumchlorat	25 Tl.	Caput mortuum (Eisenoxyd)
100 „	Kaliumbichromat	7–8 „	rotem Phosphor
75 „	Glaspulver	110 „	arabischem Gummi
60 „	Schwefel (gewaschenen Schwefelblüten oder gepulvertem Stangenschwefel)	30 „	Tragant.

Über weitere Zündmassen mit rotem Phosphor s. unter anderen SUDHEIM und KOEPPEN, *D. R. P.* 6051 [1878]; KASTNER, *D. R. P.* 105 672 [1898].

An Stelle des roten Phosphors wurde auch der hellrote Phosphor (SCHENCK) für Zündmassen empfohlen (*D. R. P.* 144 456 [1902], CHEM. FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART & SCHULZ und SCHENCK). Man konnte solchen Massen mehr als 10% Phosphor zusetzen, ohne daß sie – im Gegensatz zu gleichartigen Massen mit rotem Phosphor – explosiv wurden. Diese Zündmassen wurden wegen der hohen Herstellungskosten für den hellroten Phosphor jedoch wieder aufgegeben. (Über diese Hölzer vgl. auch MARQUART, Verh. Ges. Dtsch. Naturforscher und Ärzte II, 104 [1903].)

Zur Herabminderung der Heftigkeit des Abbrennens der roten Phosphor enthaltenden Hölzer wurde empfohlen, kleine Mengen (0,5–1,5%) Goldschwefel zuzusetzen (*Griesheim*, *D. R. P.* 253 030 [1909]).

Als ungiftigen und weniger empfindlichen Ersatzstoff für weißen Phosphor hat CRAVERI (*D. R. P.* 99151 [1897]) die Persulfocyansäure (Isopersulfocyansäure $\begin{matrix} CS\cdot NH \\ | \\ NH\cdot CS \end{matrix} > S$, erhältlich durch Einwirkung von Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Kaliumrhodanid, CHATTAWAY, STEVENS, *Journ. chem. Soc. London* 71, 607) neben anderen Cyanverbindungen vorgeschlagen.

Die SCHWIENINGsche sog. Reichsmasse, die anläßlich des Weißphosphorverbots vom Deutschen Reich angekauft und den Zündholzfabrikanten unentgeltlich zur Verfügung gestellt wurde (*E. P.* 6052 [1896]; vgl. auch vorher ROTTEN, *D. R. P.* 86 203 [1895]), bestand im wesentlichen aus Kaliumchlorat und amorphem Phosphor neben Bleithiosulfat. Außerdem wurde dieser Masse das von KASSNER, *D. R. P.* 52459 (*Dinglers polytechn. Journ.* 274, 185 [1889]; Bd. II, 524) empfohlene Calciumplumbat zur Vermeidung des explosionsartigen Abbrennens beigemischt, doch war dessen Wirksamkeit zweifelhaft, so daß die Zündmasse auch ohne diesen Zusatz hergestellt wurde (vgl. auch JETTEL, *Chem.-Ztg.* 27, 1272 [1903]). Diese Zündhölzer waren eine Zeitlang unter dem Namen Triumphhölzer im Handel. Bei allgemeiner Einführung der Sesquisulfidhölzer wurde die Masse jedoch ganz aufgegeben.

Die anderen als Ersatzmittel für den weißen Phosphor vorgeschlagenen Stoffe konnten sich teils wegen zu geringer Entzündlichkeit, teils wegen zu hoher Herstellungskosten bzw. zu großer Unbeständigkeit und anderer Nachteile nicht einbürgern. Von wichtigeren Vorschlägen, die wenigstens eine Zeitlang praktisch angewandt wurden, ist z. B. das *D. R. P.* 105 352 [1899] von GANS zu erwähnen, das die Verwendung eines oder mehrerer Salze der Polythionsäuren oder von Salzen der Säuren, die durch Oxydation aus den genannten Säuren oder deren Salzen entstehen, als Zündmittelbestandteil empfiehlt. Das *D. R. P.* 157 424 [1904] von GANS schlug eine Masse vor, die aus Sauerstoffträgern und Umsetzungsprodukten aus Kupferbariumpolythionat und Schwefel, sog. Sulfopolythionat, bestand. Die Masse enthielt z. B. 20% Sulfocuprobariumpolythionat, 27,2% Bimsstein, Quarzmehl u. dgl., 44,8% Kaliumchlorat und 8,0% Leim. Das Sulfocuprobariumpolythionat wurde auch zu Zündmassen verwendet, die *Riedel* geschützt waren (s. *D. R. P.* 197 865 [1905]). Diese Massen, die sich durch eine verhältnismäßig große Unempfindlichkeit gegen Wärme und große Haltbarkeit auszeichneten, sollten die SCHWIENINGsche Masse an leichter Entzündlichkeit übertreffen und außerdem gut zu verarbeiten sein. Trotz dieser Vorzüge konnte sich jedoch auch diese Masse in der Praxis nicht behaupten. Die von *Griesheim* in den Handel gebrachten Hypothiophosphite oder Sulfophosphite von Metallen, die gemäß *D. R. P.* 153 188 [1902] durch Erhitzen einer Mischung von rotem Phosphor, Schwefel und Metallsulfiden, z. B. Zinksulfid, Antimonsulfid (s. auch GARTENMEISTER, *D. R. P.* 243 941 [1908]), in einer Kohlendioxydatmosphäre erhalten und im Gemisch mit Kaliumchlorat, Kleb-, Reib- und ev. Zündstoffen zur Herstellung von Zündmassen für paraffinierte und geschwefelte Hölzer verwendet wurden, haben ebenfalls dem Wettbewerb nicht standgehalten, obwohl die Zündmassen gefahrlos herzustellen und von größerer Beständigkeit waren als die Massen mit Phosphorsesquisulfid.

d) Zündhölzer ohne Kopf. Diese in mehreren Patentschriften vorgeschlagenen Hölzer haben kaum eine praktische Bedeutung erlangt. Sie wurden durch Tränken der Hölzer bzw. ihrer einen Enden mit siedenden Chloratlösungen (Barium-, Kalium-, Natrium- und auch Kupferchlorat) hergestellt. Sie brannten unsicher, glimmten stark nach und erzeugten zum Teil einen üblen Geruch beim Brennen. Neben Chloraten sind auch bromsaure Salze zur Imprägnierung vorgeschlagen worden, die zu weniger heftig verpuffenden Hölzchen führten. Die Hölzer wurden durch Streichen an einer phosphorhaltigen Reibfläche entzündet. In neuerer Zeit tauchten diese Hölzer in dem *A. P.* 1 434 893 [1922] von HATAKAYAMA wieder auf, der die Hölzchen in Kaliumchlorat kocht und nach dem Trocknen das eine Ende in eine Lösung von Bariumchlorat und Dextrin eintaucht.

e) Sturmzündhölzer und bengalische Hölzer. Die Sturmzündhölzer, die auch in starkem Luftzug nicht erlöschen, besitzen hinter dem Zündkopf einen Feuerwerkssatz. Der Satz umgibt den Holzdraht in dicker Schicht bis etwa zur Hälfte seiner Länge. Der Feuerwerkssatz kann z. B. aus Kaliumchlorat, Kolophonium oder Schellack und Glaspulver oder Bimsstein bestehen; andere Sätze enthalten

neben Kaliumchlorat Zucker, Stärke, roten Phosphor und Farb- bzw. Füllstoffe. Die Feuerwerkssätze der bengalischen Zündhölzer sind in der Regel einfache Chloratsätze mit Barium- bzw. Strontiumsalz (vgl. Feuerwerkerei, Bd. V, 322).

f) Feuchtigkeitsunempfindliche Zündhölzer. Zur Erzielung einer größeren Beständigkeit gegen Feuchtigkeitseinwirkungen kann man die Hölzer mit Lacküberzügen (Kopallack, Kolophonium, Kollodium u. s. w.) versehen. Das *Can. P.* 265 841 und das *A. P.* 1 579 401 [1926] geben zum gleichen Zweck ein Gemisch aus Wachs, Siegellack, Kautschukkitt und Gasolin an. Andererseits sollen Zusätze von Zement bzw. Braunkohle (FECHNER, *D. R. P.* 218 075 [1908]) zur Reibmasse diese feuchtigkeitsbeständiger machen. Nichthygroskopische Zündmassen sollen sich ferner nach dem *A. P.* 1 529 322 [1925] der OHIO MATCH CO. aus 20 Tl. Kautschuk, 10 Tl. Schwefel, 10 Tl. Harz, 40 Tl. Glaspulver und 50 Tl. Kaliumchlorat herstellen lassen. DUBRISAY (*D. R. P.* 340 015 [1919]) erhält durch Vermischen von 15 Tl. Resorcin, 15 Tl. Formalin, 14 Tl. 20%iger Natronlauge, 35 Tl. Kaliumchlorat und 21 Tl. Glaspulver eine gegen Feuchtigkeit unempfindliche Zündmasse (s. auch LEDIN, *E. P.* 355 901 [1931]).

g) Verschönerung der Zündhölzer (Luxushölzer). Um den Zündhölzern ein schöneres Aussehen zu verleihen, die Verbrennung geruchlos zu machen u. s. w., hat man die Hölzer mit gefärbten Lacken und Firnissen überzogen, den Lacken wohlriechende Harze oder ätherische Öle (LEMOINE, *F. P.* 608 660 [1925]) zugesetzt und mit Hilfe von Bleisalzen und Schwefelwasserstoff einen metallisch glänzenden Überzug auf ihnen erzeugt („Galvanisieren" oder „Metallisieren" der Köpfchen).

h) Zündstab. Der Vollständigkeit halber sei hier noch eine in neuerer Zeit mehrfach erwähnte Erfindung, der sog. „ewige"(?) Zündstab, genannt (F. RINGER, Wien, *Ö. P.* 120 172; vgl. auch *I. G.* und RINGER, *Ung. P.* 101 779 [1929]), dessen brennbare Grundmasse im wesentlichen aus Nitro-Acetylcellulose mit Zusätzen besteht, der eine Zündmasse (z. B. aus Kaliumchlorat und Hexamethylentetramin) in solcher Menge und Verteilung beigemischt wird, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit der Masse bis zur Möglichkeit wiederholten Anzündens an einer Reibfläche nach jedesmaligem Auslöschen herabgesetzt werden soll. Die Herstellung eines wirklich brauchbaren Satzes, der einerseits leicht entzündlich und andererseits schwer brennbar sein muß, dürfte indessen mit großen Schwierigkeiten verbunden sein, und es ist nicht anzunehmen, daß diese Erfindung mit den Reibzündhölzern in eine ernstliche Konkurrenz treten wird.

In neuester Zeit wurde ein Streichbandfeuerzeug empfohlen (HEMMELMANN, *Umschau* 36, 234 [1932]), bestehend aus einem Papierzündband, auf dem in bestimmten Abständen eine Zündmasse aufgetragen ist. Das Band liegt zusammengerollt in einer Schachtel und ragt aus dieser 1–2 *cm* heraus. Zieht man an dem freien Ende, so passiert das Band eine Reibfläche, entzündet sich und reißt ab, wobei der nächste Streifen mit hochgezogen wird.

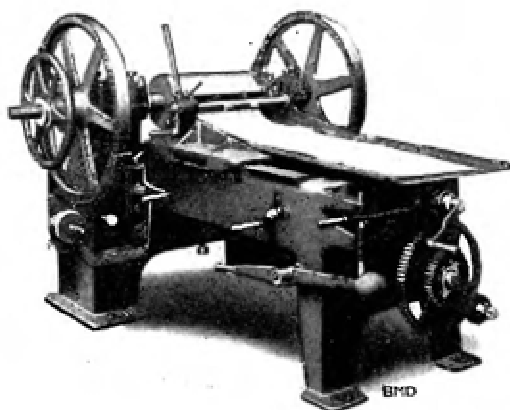


Abb. 293. Schälmaschine der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

***Fabrikation der Zündwaren*[1].** Die Fabrikation der Sicherheitszündhölzer zerfällt in folgende Hauptabschnitte: Herstellung des Holzdrahtes, Paraffinieren und Tunken des Holzdrahtes, Herstellung der Zündholzschachteln, Füllen der Zündhölzer in Schachteln, Anstreichen der Schachteln und Packen in Pakete.

Verarbeitung des Holzes. Die Herstellung der Zündhölzer, eines ausgesprochenen Massenartikels, kann einleuchtenderweise nur dann wirtschaftlich sein, wenn sie unter Verwendung bester Arbeitsmethoden und leistungsfähigster Maschinen erfolgt. Für diesen Zweck haben sich ganz besondere Maschinen herausgebildet,

---

[1] Vgl. unter anderen SCHÖNFLIESS, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 1877, 177; EVERS, *Ztschr. angew. Chem.* 26, III, 423 [1913]; HAENCHEN, Ind. u. Technik 3, 25, 61 [1922]; SCHUSTER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 70, 1164 [1926]; HOYER, Dtsch. Zündwarenztg. 17, 34 [1927] (Maschinen).

die zum großen Teil auf den Erfahrungen der Holzverarbeitung im allgemeinen beruhen, bei denen aber die besonderen Anforderungen berücksichtigt sind.

Die Verarbeitung des Holzes geschah früher durch Sägen und Hobeln von Hand in holzreichen Gegenden in der Heimindustrie. Später bediente man sich mechanisch angetriebener Sägen und der Hobelmaschinen, von denen namentlich die von WRANA und GEBR. ANTON viel benutzt wurden. Über die Einrichtung dieser Maschinen vgl. die ältere Literatur. Mit der Einführung der Sicherheitshölzer wurde jedoch das Hobeln aufgegeben und das „Schälen“ und „Abschlagen“ eingeführt, das in Schweden zuerst aufkam (EXNER, *Wagner J.* **21**, 1128 [1875]).

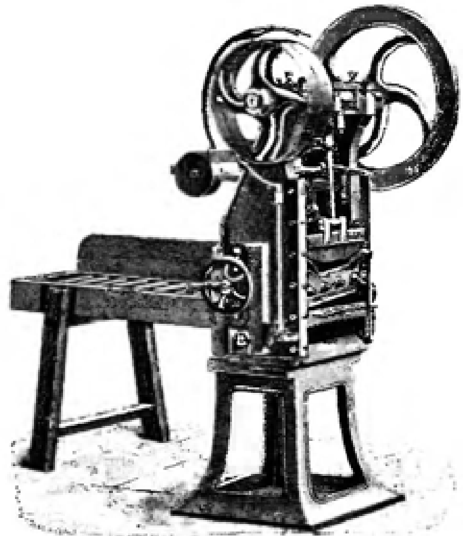


Abb. 294. Holzdrahtabschlagmaschine der MASCHINENFABRIK A. ROLLER, Berlin.

Die 20—70 *cm* dicken Aspenstämme werden — am besten mit Baumstammabkürz- oder Quersägen — zu Klötzen von 45—65 *cm* zerschnitten. Die auf stets genau gleiche Länge zugeschnittenen Klötze werden dann — meist ebenfalls maschinell — entrindet und von Astansätzen befreit. Die entrindeten Klötze werden in saftfrischem Zustand in die Schälmaschinen (vgl. Abb. 293) eingespannt. Die Klötze drehen sich in diesen drehbankähnlichen Maschinen um die Längsachse zwischen 2 Mitnehmern, während breite Schälmesser, deren Vorschub durch Wechselräder geregelt ist, sich nach der Klotzmitte zu bewegen und dabei spiralförmig von dem Klotz ein zusammenhängendes Band, den sog. Holzspan, abschälen. Die Dicke des Spanes entspricht jeweils der des Zündholzes. Die Schälmaschinen werden in den verschiedensten Arbeitsbreiten (von 450—650 *mm*) gebaut. Die Holzspäne werden nun, in Längen von 2—3 *m* zu Paketen von 60—100 Lagen übereinandergepackt, der Holzdrahtabschlagemaschine zugeführt (Abb. 294). In diesen Maschinen werden die Pakete in eine sog. Packlade eingelegt, deren Boden aus Rollen besteht. Seitlich angeordnete geriffelte Walzen führen die Pakete den Messern unverrückbar zu. Der Vorschub wird durch ein Sperrad geregelt. Vor dem großen Abschlagmesser sind noch mehrere Trennmesser in Abständen von Zündholzlänge angeordnet, die vor jedem Hub des Abschlagmessers die Schnittfläche des Spanpaketes der Zündholzstärke entsprechend einschneiden. Der Vorschub ist derart, daß er immer der Stärke eines Hölzchens und damit auch der Spandicke entspricht, so daß die abgeschnittenen Hölzchen genau quadratischen Querschnitt haben. Bei jedem Niedergang der Messer werden je nach der Breite des Spanes und der Abschlagmaschine 2—12 Hölzchen nebeneinander von dem Spanpaket abgeschlagen, also mit jedem Hub 120—1200 Hölzchen. Die Maschine liefert bis zu 3,5 Millionen Hölzchen je Stunde.

Der Holzdraht wird nun vielfach mit Anilinfarben gefärbt und mit Ammonphosphat zur Verhinderung des Nachglimmens imprägniert. Dies geschieht meist in einem Arbeitsgang in einer besonders konstruierten Imprägniermaschine durch eine mit dem Imprägnierungsmittel versetzte Farblösung. Die Hölzchen werden in neuzeitlich eingerichteten Fabriken durch pneumatische Druckleitung der Imprägniermaschine und in gleicher Weise von dieser der Holzdraht-Trocken- und Poliertrommel (Abb. 295) zugeführt. Mit dem Trocknen werden die Hölzchen in der Regel zugleich poliert und durch Absaugen mit Ventilatoren von Staub befreit.

Die Trockentrommeln bestehen z. B. aus 2 konzentrisch ineinander lagernden Trommeln, die starr miteinander verbunden sind und durch Dampfheizschlangen beheizt werden. In der inneren Trommel wird der Holzdraht vorgetrocknet, während die Fertigtrocknung in der äußeren Trommel vor sich geht. Während des Trocknens wird der Holzdraht umgewälzt, so daß er sich durch Abschleifen poliert. An Stelle der in Abb. 295 wiedergegebenen runden Trockentrommeln mit hölzernem Mantel werden in neuerer Zeit auch Trommeln mit eisernem Mantel von sechseckiger Form gebaut. In kleineren Betrieben werden auch Trockenapparate mit selbsttätiger Hordenförderung benutzt.

Abb. 295. Holzdraht-Trocken- und -Poliertrommel. MASCHINENFABRIK A. ROLLER, Berlin.

Der getrocknete Holzdraht wird nun auf einer Putzmaschine (Abb. 296) von Staub, Splittern und kürzeren Hölzern befreit und durch eine Fördereinrichtung in einen Bunker gebracht, unter dem die Gleichlege- und Sammelmaschine angeordnet ist (Abb. 297).

Die Gleichlegemaschine ordnet den Holzdraht durch Rütteln und sammelt ihn in parallelen Reihen in geeigneten Kästen, mit denen die selbsttätige Komplettmaschine beschickt wird. Die Leistung der Gleichlegemaschine beträgt bis zu 2,5 Millionen Hölzchen je Stunde.

Die Zündholzkomplettmaschinen (Automatmaschinen), die zuerst in Nordamerika konstruiert wurden (BARBER und JAY GOULD), bestehen aus einem großen Gestell, an dem in sinnreicher und zweckentsprechender Weise die Einrichtung zum Einstecken des Holzdrahtes in die Kettenstäbe, zum Vorwärmen, Paraffinieren, Nachwärmen, Tunken (Anbringen der Zündmasse), Trocknen, Ausstoßen und Sammeln der fertigen

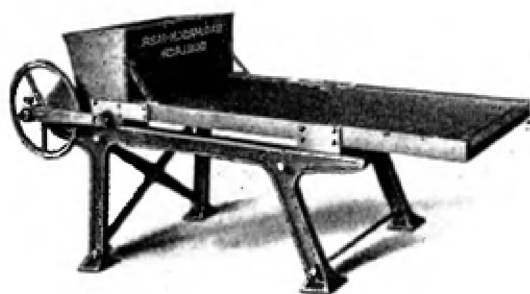


Abb. 296. Holzdraht-Putzmaschine der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

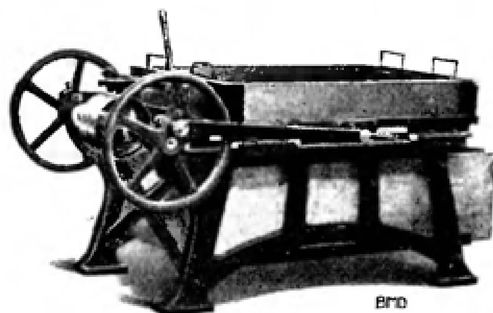


Abb. 297. Holzdraht-Gleichlegemaschine der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

Hölzchen angeordnet sind. Es wurden zunächst auch Automatmaschinen mit direkter Schachtelfüllung gebaut. Später trennte man jedoch zweckmäßigerweise die beiden Arbeitsvorgänge, d. h. man sammelt die fertigen Hölzer auf der Automatmaschine in Kasten und füllt die Schachteln auf besonderen Schachtelfüllmaschinen. Mit der Einführung der Automatmaschinen begann eine neue Epoche in der Zündholzindustrie. Die Vorteile bestanden in einer erheblichen Ersparnis und einer besseren Qualität der Hölzer.

Die Tragstäbe für die Hölzchen, aus mit Löchern versehenem Flachstahl, bilden bei den Komplettmaschinen eine endlose Kette. Die einzelnen Hölzerkettenstäbe sind untereinander durch eiserne Gelenkketten verbunden. Das Paraffinieren geschieht durch kurzes Eintauchen in das geschmolzene Paraffin, dessen Stand genau einstellbar und außerhalb der Maschine ablesbar ist. Das sich an die Paraffinierung anschließende Nachwärmen hat den Zweck, das Paraffin besser in das Holz eindringen zu lassen und eine oberflächliche Erstarrung zu verhindern. Das Tunken der Hölzchen in die angewärmte Zündmasse erfolgt mit Hilfe eines Walzen- oder Plattentunkapparates. Nach dem Tunken durchlaufen die Hölzchen eine Trockenbahn. Die Leistung derartiger Maschinen beträgt bei 3 Mann Bedienung 1 Million und mehr Hölzer je Stunde, oder minimal 60 000 Schachteln je Tag bei 8stündiger Arbeitszeit. In Abb. 298 und 299 ist eine Komplettmaschine der Maschinenfabrik A. Roller, Berlin, abgebildet[1]. Die Komplettmaschinen sind auch für die Herstellung der überall entzündlichen Hölzer geeignet. Brände auf der Hölzerkette können mit Dampf abgelöscht werden.

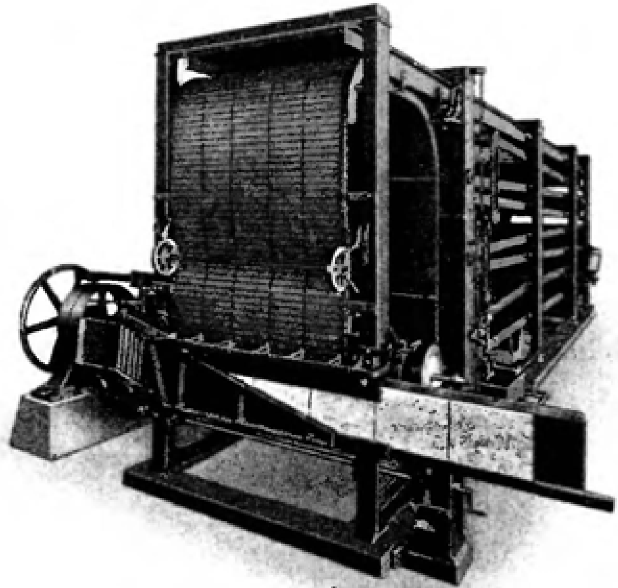


Abb. 298. Komplettmaschine „Neue Simplex" (Außenansicht).

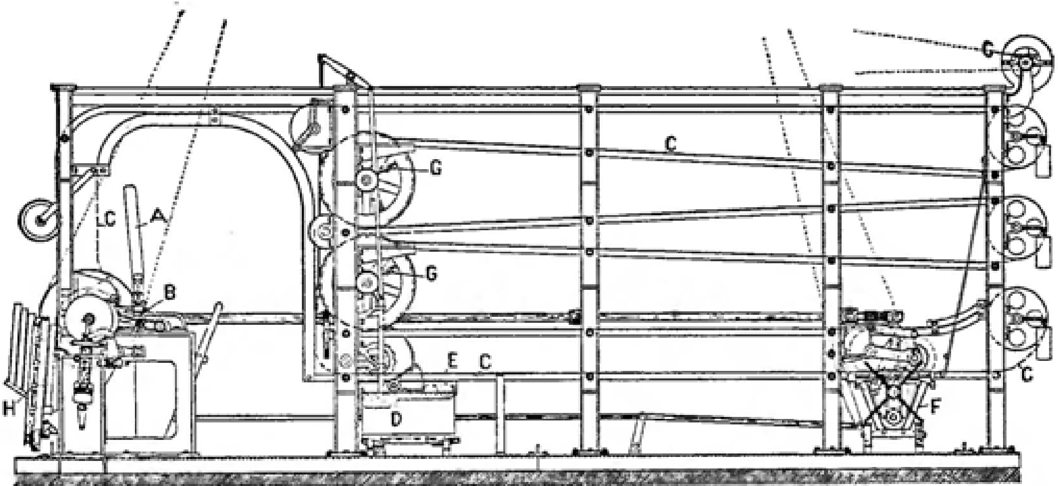


Abb. 299. Komplettmaschine „Neue Simplex" (Seitenansicht) der Maschinenfabrik A. Roller, Berlin. *A* Holzdrahtmagazin; *B* Holzdrahteinstoßapparat; *C* Holzdrahtkette; *D* Nachwärmplatte; *E* Paraffinierapparat; *F* Tunkapparat; *G* Ventilator; *H* Hölzerabfüllapparat.

[1] Andere Komplettmaschinen, die nach etwa dem gleichen Prinzip gebaut sind, werden von den Fabriken Badische Maschinenfabrik Durlach (Seboldwerk) („Ideal"); Maschinenfabrik Voith, St. Pölten, N.-Ö. („Czerweny-Maschine"), Soc. Anonyme des Plieuses Automatiques (Sapal), Lausanne („Saturn"), Micafil A. G., Zürich („Dyna") u. a. in den Handel gebracht.

Kleinere Fabriken, die keine Komplettmaschinen verwenden, bedienen sich zum Tunken der sog. Einlegemaschinen. In größeren Fabriken verwendet man Einlegemaschinen nur noch für die Fertigung von Spezialerzeugnissen, für deren Herstellung sich die Anschaffung einer Komplettmaschine nicht lohnt.

Die gebräuchlichste, ursprünglich von WALCH in Paris konstruierte Einlegemaschine, die mit der früheren gesonderten Gleichlegevorrichtung ver-

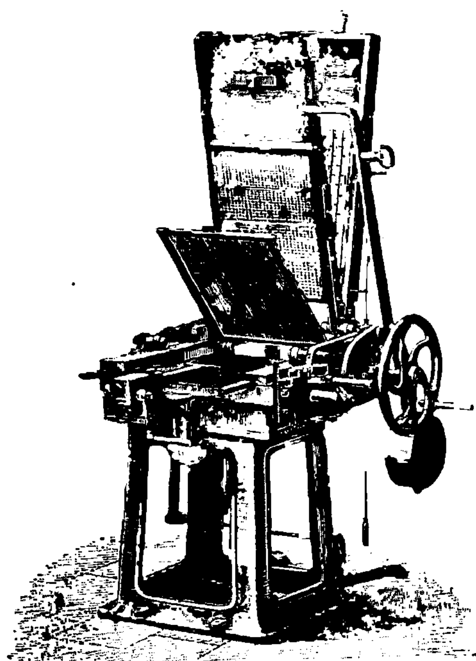


Abb. 300. SEBOLD-Einlegemaschine der Maschinenfabrik A. ROLLER, Berlin.

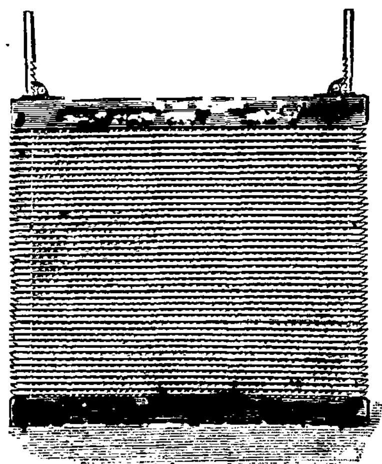


Abb. 301. Einlegerahmen der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

bunden und in Abb. 300 in einer neueren, mit sehr wenig Geräusch arbeitenden Konstruktion abgebildet ist, ist diejenige von SEBOLD. Die in Kästen aufgeschichteten Hölzchen werden in dieser Maschine, nachdem sie in senkrechte Lage gebracht sind, durch starke Rüttelbewegung mit Hilfe eines Rohrkastens, der aus 2 gelochten untereinander durch Röhrchen verbundenen Metallplatten besteht, in gleichmäßigen Abständen (etwa 8 *mm*) zwischen die Lättchen des unter den Rohrkasten eingelegten Tunkrahmens gebracht, worin sie durch Zusammenpressen der Lättchen festgeklemmt werden (Abb. 301).

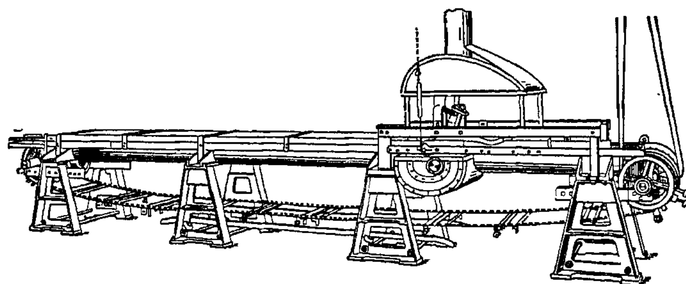


Abb. 302. Paraffiniermaschine der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

Die in die Tunkrahmen eingelegten Hölzer werden nach Vorwärmung dem Paraffinierapparat zugeführt, in dem sie von Hand etwa 3 *mm* tief in geschmolzenes Paraffin eingetaucht werden. Das Nachwärmen erfolgt auf mit Dampf geheizten Nachwärmeherden. Größere Fabriken benutzten auch automatische Vorwärm- und Paraffiniermaschinen (Abb. 302), auf denen die Rahmen mittels einer Kette weitergeführt und darauf vorgewärmt, paraffiniert und nachgewärmt wurden. Diese Maschinen haben jedoch heute nach Einführung des automatischen Systems nur noch eine untergeordnete Bedeutung.

Die mit Paraffin getränkten Hölzer werden nun mit Zündköpfen versehen; man bedient sich hierzu einer dem Paraffinierapparat ähnlichen Tunkmaschine.

In den letzten Jahren vor Verbreitung der Komplettmaschinen wurden in größeren Fabriken Tunkmaschinen von der in Abb. 303 wiedergegebenen Art verwendet. Der runde Tisch wird durch Reibrollen in langsam drehende Bewegung versetzt, wobei die Zündmasse durch ein Abstreiflineal gleichmäßig über die ganze Tischfläche verteilt wird. Die Rahmen werden, einer hinter dem anderen, auf den Tisch gelegt und von einer konischen Druckwalze gleichmäßig niedergepreßt, so daß jedes Hölzchen gleich tief in die Zündmasse eingetaucht wird. An dem Abstreiflineal ist eine Vorrichtung angebracht, durch die die Masse ununterbrochen aufgenommen und umgerührt wird, so daß ein Absetzen unterbleibt. Die Maschine hat außerdem eine Vorrichtung, durch die der Rahmen nach dem Tunken noch einigemal schnell hintereinander ein wenig in die Masse eingetaucht werden kann, wodurch die Köpfchen eine gleichmäßige Form erhalten. Die Tunkmaschinen sind mit Hilfe von Dampf heizbar.

Die Herstellung der Zündmassen erfolgt in besonderen Räumen durch Eintragen der einzelnen Bestandteile in die in Wasser gelösten Bindemittel und Vermahlen der Zündmasse in Mühlen. Mitunter arbeitet man auch bei geeigneter Wärmebehandlung in teils geschlossenen, teils offenen, mit Rührwerk versehenen (heizbaren) Apparaten. Die einzelnen Ausgangsstoffe werden entweder in feingemahlenem Zustande bezogen oder in Trommeln oder Kugelmühlen gepulvert. Wie weit der Feinheitsgrad dabei getrieben werden muß, ist Erfahrungssache; er spielt namentlich beim Kaliumchlorat und den die Reibungsempfindlichkeit beeinflussenden Stoffen keine geringe Rolle. Die Zerkleinerung des Kaliumchlorats muß wegen der großen Explosionsgefahr stets gesondert in nur hierfür bestimmten Zerkleinerungsmaschinen erfolgen. Stoffe, die sich nur schwer zerkleinern lassen, wie z. B. Schwefelkies, werden in geschlämmtem Zustande verwendet. Die fertige Masse darf keine Knöllchen aufweisen, auch darf sie nicht zuviel Verdickungsmittel enthalten, da sonst die Brennbarkeit beeinträchtigt wird.

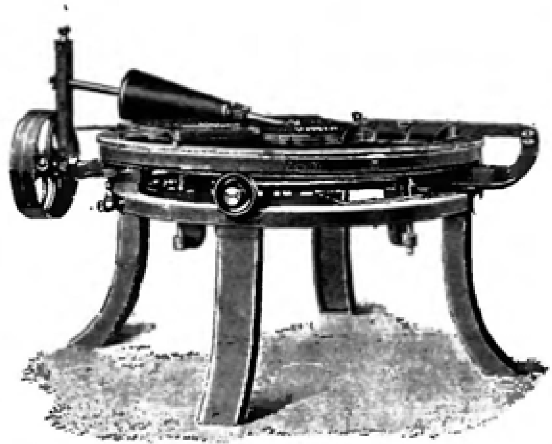


Abb. 303. Tunkmaschine runder Form. MASCHINENFABRIK A. ROLLER, Berlin.

Die getunkten Hölzer werden auf fahrbaren Gestellen in Trockenkammern getrocknet.

Herstellung der Zündholzschachteln. Der 0,7 *mm* starke Schachtelspan wird ebenfalls auf Schälmaschinen abgeschält und durch Ritzmesser in den für die Herstellung der Außen- und Innenschachteln sowie der Schachtelböden nötigen Längen abgeschnitten. Die Spanbänder werden, zu Paketen übereinandergelegt, von der Schachtelspanteilmaschine in den richtigen Breiten abgeteilt, und zwar getrennt zu Spänen für die Innen- und die Außenschachteln. Die so vorbereiteten Späne werden nun von den Schachtelklebemaschinen zu Innen- und Außenschachteln zusammengeklebt. (Diese Maschinen leisten 5000 und mehr Schachteln je Stunde bei einer Person Bedienung.) Ein Förderband führt die nassen Schachteln einem Trockenschrank zu; nach Durchlaufen des Trockenapparates werden sie in einer besonderen Maschine zusammengeschoben und etikettiert. Die Schachteln werden, bevor sie zur Füllmaschine gelangen, in der das Füllen der Schachteln erfolgt, nachgetrocknet. Die von der Komplettmaschine kommenden geordneten Zündhölzer werden in entsprechende Kammern der Füllmaschinen

eingesetzt. In kleineren Fabriken ohne Komplettmaschine müssen die getunkten Hölzer aus den Einlegerahmen durch sog. Ablegemaschinen herausgenommen werden. Die Ablegemaschine System SCHNETZER von A. ROLLER besteht aus einem Rüttelkasten mit Fächern, über dem mehrere Einlegerahmen nacheinander geöffnet werden, wobei die herausfallenden Hölzchen in den Fächerkasten fallen, in dem sie beim Rütteln zusammengeschichtet werden. Nun senkt man den Sammelkasten, bis er in eine schräge Stellung kommt, zieht ihn nach vorn und kippt ihn in den Füllkasten um, in dem dann die Hölzchen mit den Köpfen nach oben stehen. Der Füllkasten wird in die Schachtelfüllmaschine eingesetzt und dient als Magazin für diese. Die Füllmaschinen schieben die Schachteln auf, füllen und schließen sie und ordnen die gefüllten Schachteln in Kästen. Ihre Leistung beträgt bis zu 6000 Schachteln je Stunde. Auf der viel verwendeten Schachtelfüllmaschine „Jönköping" von A. ROLLER (*D. R. P.* 103 094 und 107 664) werden die Schachteln nach dem Aufstoßen durch eine aus schmiedeeisernen Platten gebildete Förderkette zur Füllvorrichtung gebracht. Die leeren und die gefüllten Schachteln beschreiben dabei einen Weg von 2 *m* vor den Augen der Bedienung, so daß zerbrochene Schachteln entfernt bzw. ungleichmäßig gefüllte ergänzt werden können. Die gefüllten Schachteln werden von der

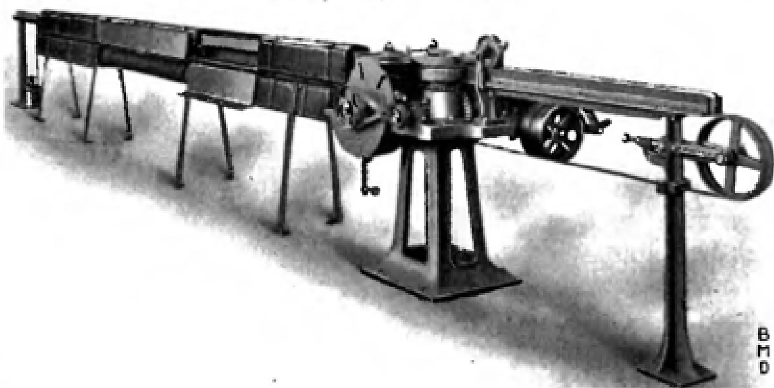


Abb. 304. Schachtelanstrichmaschine der BADISCHEN MASCHINENFABRIK, Durlach.

Maschine zugestoßen und in Sammelkästen geordnet. Die jeweils erforderliche Hölzermenge ist genau einstellbar. Nach dem Füllen der Schachteln gelangen diese zu der Anstrichmaschine (Abb. 304), die ihnen mit rotierenden Rundbürsten, zwischen denen die Schachteln in ununterbrochener Reihe und stehender Lage durchlaufen, den seitlichen Anstrich, die Reibfläche, gibt. Die Anstrichmasse wird in der Regel in kaltem Zustande als dünner Brei auf die Schachteln aufgetragen[1]. Die gestrichenen Schachteln werden durch eine Trockenrinne geführt, die zwischen zwei mit Dampf gefüllten Röhren liegt, und so getrocknet. Auf ähnliche Weise werden die Schachteln für überall entzündliche Streichhölzer mit einer Leimschicht versehen, auf die dann nachträglich Sand aufgeblasen wird[2]. Die fertigen Schachteln werden in besonderen Paketiermaschinen zu je 10 oder 12 Stück in Papier eingeschlagen und die so hergestellten Pakete verklebt und etikettiert.

Die Herstellung der Reibmassen erfolgt in ähnlicher Weise wie die der Zündmassen durch Vermahlen bzw. Vermischen in besonders eingerichteten Mühlen

[1] Das *Ö. P.* 86430 [1919] von DIXON schützt ein Verfahren zum Aufbringen der Reibmasse auf die Etikette, bevor diese auf die Schachtel aufgeklebt wird. Das Auftragen erfolgt dabei durch einen Druckvorgang, wobei die Masse, die z. B. aus 55 Tl. Kopallack, 30 Tl. Tonerde, 105 Tl. Bleidioxyd, 80 Tl. rotem Phosphor und 50 Tl. Terpentinöl besteht, in Form einer Druckfarbe zur Verwendung kommt.

[2] Nach dem *D. R. P.* 552 010 [1926] der *I. G.* werden wasserbeständige Reibflächen erhalten unter Verwendung leimartiger Bindemittel und darauffolgendes Behandeln mit Formaldehyd in Form von Dampf oder feinem Nebel.

und Mischeinrichtungen. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Massen nicht zu viel Leim enthalten; die auf Holz aufgestrichenen Massen sollen nach dem Trocknen matt erscheinen.

In Abb. 305 ist der Grundriß einer Zündholzfabrik wiedergegeben. Es läßt sich daraus die Raumeinteilung und die Anordnung der einzelnen Maschinen ersehen.

Zur Herstellung von Buchzündhölzern (Westentaschenhölzern) verwendet man besondere Spezialmaschinen. Die Hölzer werden ebenfalls aus einem Span gefertigt, wobei mit Hilfe von Stanzen die einzelnen Hölzer durch Ritzen des Spanes getrennt und Einschnitte zum Auftragen des Zündkopfes angebracht werden. Die Weiterverarbeitung erfolgt, wie bei den Zündhölzern beschrieben. Man ist im Laufe der Zeit dazu übergegangen, auch für die Herstellung der Buchzünder Maschinen zu bauen, die mehrere Arbeitsgänge in sich vereinigen. In Amerika werden auch Pappe-Buchzünder hergestellt, die jedoch infolge Feuchtigkeitsaufnahme leicht in ihrer Brennfähigkeit beeinträchtigt werden.

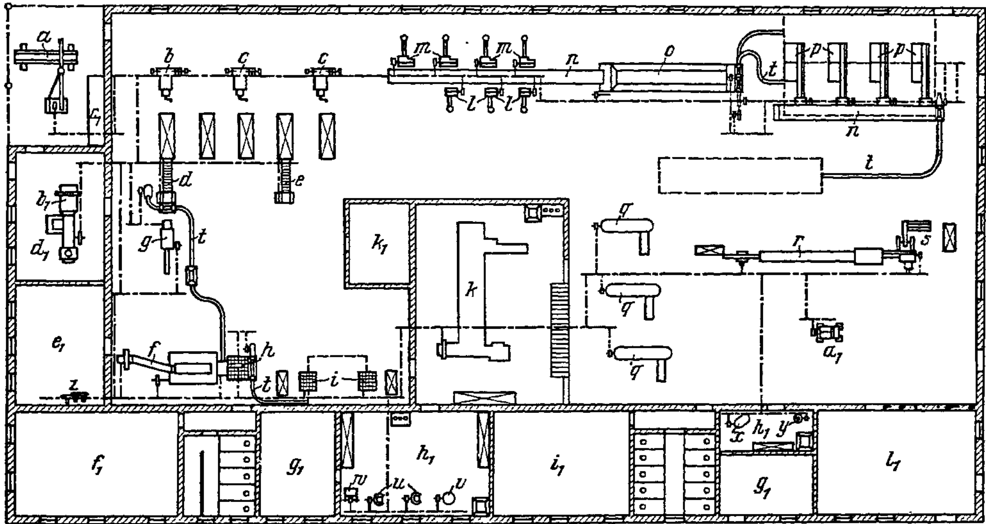


Abb. 305. Grundriß einer Zündholzfabrik nach SCHUSTER (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1926**, 1164).
a Baumstammquersäge; *b* Schälmaschine für Holzdraht; *c* Schälmaschinen für Schachtelspan; *d* Holzdraht-Abschlagmaschine; *e* Schachtelspan-Teilmaschine; *f* Holzdraht-Trocken- und -Polier-Apparat; *g* Tränkeinrichtung; *h* Putzmaschine; *i* Gleichlegemaschinen; *k* Komplettmaschine; *l* Außenschachtel-Klebmaschinen; *m* Innenschachtel-Klebmaschinen; *n* Schachtelförderband; *o* Schachteltrockenapparat; *p* Zusammenschieb- und Etikettiermaschinen; *q* Schachtelfüllmaschinen; *r* Schachtelanstrichmaschine; *s* Paketiermaschine; *t* Druckluft-Förderanlagen; *u* Kegelmühlen; *v* Dampfkleisterkocher; *w* Sieb- und Mischwerk; *x* Kugelmühle; *y* Massemühle; *z* Messerschleifmaschine; a_1 Kreissäge; b_1 Lokomobile; c_1 Dämpfanlage; d_1 Kraftwerk; e_1 Ausbesserwerkstatt; f_1 Wasch- und Ankleideraum für Männer; g_1 Werkstofflager; h_1 Laboratorium; i_1 Wasch- und Ankleideraum für Frauen; k_1 Meister; l_1 Geschäftsraum.

Zur Herstellung der Wachsdrähte für die Wachskerzchen werden die Baumwollstränge durch ein Wachs-Paraffin-Bad hindurchgeführt. Bevor die Drähte die Wachspfannen verlassen, gehen sie durch sog. Zieheisen, die ihnen die zylindrische Form geben. Das Aufbringen der Zündmasse und die weitere Verarbeitung unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Arbeitsmethoden der Zündholzherstellung.

Untersuchung der Zündwaren. Die Untersuchung der Zündhölzer erstreckt sich auf die chemisch-analytische und die physikalische Prüfung.

Für die qualitative Untersuchung wird die Zünd- bzw. Reibmasse durch lauwarmes Wasser abgespült. Die Mischungen müssen, unter der Lupe betrachtet, möglichst homogen sein, insbesondere darf sich der Phosphor in der Reibmasse nicht in einzelnen Körnern bemerkbar machen. Zur Auffindung der Einzelbestandteile hat BOLLEY (MUSPRATTs Technische Chemie **10**, 747 [1922]; KAST-METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig 1931. S. 556) einen Analysengang angegeben, auf den hier verwiesen werden muß. Zur Beurteilung des Analysenergebnisses stellt man zweckmäßig eine Gegenprobe an, indem man sich auf Grund des Ergebnisses

Mischungen der einzelnen Komponenten mit Gummi oder Leimlösung herstellt, in die man entsprechend vorbehandelte Hölzchen eintaucht. Nach dem Trocknen müssen sich dann die Hölzchen genau so verhalten wie die geprüften Zündhölzer.

Bei der quantitativen Analyse ist es schwierig, eine sichere Grundlage für das Abwägen der Substanz zu gewinnen, da ein Abschaben und Pulvern nicht immer angängig ist. Man wägt entweder eine Anzahl abgeschnittener, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Köpfchen, löst die Zündmasse ab, trocknet die Hölzchen wieder und wägt zurück, oder man stellt in verschiedenen Proben das relative Mengenverhältnis der wichtigsten Bestandteile fest. Die quantitative Analyse beschränkt sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung von Kaliumchlorat, Nitrat, Schwefel, Phosphor, Blei und den Reibstoffen nach bekannten analytischen Methoden. Ferner bestimmt man den Gesamtrückstand nach dem Ausziehen mit Wasser, die Aschebestandteile u. s. w.

Die Untersuchung auf weißen Phosphor kann nach dem Verfahren von MITSCHERLICH oder DUSART oder nach der elektrostatischen Methode von SCHENCK und SCHARFF (*B.* **39**, 1522 [1906]) erfolgen; sie wird jedoch in der Regel nach der amtlichen Anweisung (Reichskanzlererlaß vom 25. Dezember 1906) ausgeführt. Die Vorschrift ist abgedruckt in der *Ztschr. angew. Chem.* **20**, 523 [1907]; *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 117 [1907] und der *Ztschr. analyt. Chem.* **46** [1907], Anhang.

Die physikalische Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Entzündungstemperatur (vgl. FISCHER, *Arbb. Gesundheitsamt* **19**, 307 [1902]; KAST-METZ, a. a. O. S. 556) sowie auf die praktische Prüfung an Reibflächen verschiedener Art, auf die Prüfung der Empfindlichkeit gegen Schlag und Stoß und die Feststellung der Hygroskopizität. Zu letzterem Zweck bringt man die Hölzchen in ein Gefäß, in dem sich nasse Watte befindet, oder in einen Hygrostaten von bestimmtem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt und beobachtet die dabei auftretenden Erscheinungen, wie Veränderungen des Aussehens, Schmierigwerden, Veränderungen des physikalischen Verhaltens u. s. w.

Wirtschaftliches[1]. Die Welterzeugung von Zündhölzern wird z. Z. ganz überwiegend von dem sog. „Schwedentrust" beherrscht, dem Zündholzunternehmen von KREUGER & TOLL, der SWENSKA TÄNDSTICKS AKTIEBOLAGET mit einem Aktienkapital von 360 Mill. schwed. Kronen. In Schweden selbst betreibt sie sämtliche dortigen Zündholzfabriken, die 6000 Arbeiter beschäftigen und ungefähr $^1/_5$ der Welterzeugung liefern. Sie besitzt sehr große Waldbestände und hat außerdem hauptsächlich in den Randstaaten eigene Einkaufsorganisationen für Aspenholz errichtet; auch betreibt sie eigene Kaliumchlorat- und Phosphorfabriken. Sie steht in enger Beziehung zur amerikanischen INTERNATIONAL MATCH CORPORATION; zusammen mit ihr kontrolliert sie etwa 250 Zündholzfabriken in 43 verschiedenen Ländern und ist unter anderen an den Zündholzmonopolen folgender Länder beteiligt: Deutschland, Danzig, Estland, Griechenland, Jugoslawien, Lettland, Litauen, Polen, Portugal, Rumänien, Ungarn, Bolivien, Chile, Ecuador, Guatemala, Peru und San Domingo. Beide Unternehmen beherrschen damit etwa 75–80% der gesamten Welterzeugung an Zündhölzern.

Der Wettbewerb auf dem Weltzündholzmarkt spielte sich in den letzten Jahren fast ausschließlich zwischen Schweden und Sowjetrußland ab, das als Konkurrent des Schwedentrusts an die Stelle

Deutschland: Herstellung und Verbrauch steuerpflichtiger Zündwaren.

	1913/14	1926/27	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31	1931/32
Zündwarenfabriken							
angemeldete	70*	72	72	68	53	45	.
in Betrieb befindliche .	.	56	58	53	45	38	.
Herstellung			in Millionen Stück				
Zündhölzer	90 287*	133 482	131 889	125 391	133 054	98 919	104 125
Zündspänchen	295	355	539	984	1 429	1 850	679
Zündstäbchen	4	2	15	88	123	625	267
Unversteuert ausgeführt							
Zündhölzer	2 446	8 770	518	2 298	9 781	181	165
Zündspänchen	153	26	98	47	43	46	24
Eingeführt							
Zündhölzer	259	60	144	11 351	49 586	7 675	11
Versteuerter Verbrauch							
Zündhölzer	86 237	126 571	129 842	131 699	170 780	99 169	112 618
Zündspänchen	111	357	435	849	1 449	1 391	1 050
Zündstäbchen	4	4	10	54	126	276	461
Unversteuerter Bestand am Jahresende							
Zündhölzer	.	6 543	7 955	10 564	12 817	19 445	12 151
Zündspänchen	.	4	5	94	31	444	49
Zündstäbchen	.	—	5	39	45	392	170

* 1913/14 stellten im Reichsgebiet jetzigen Umfangs 66 Betriebe 88 216 Millionen Zündhölzer her.

[1] Bearbeitet von DR. SCHAUB.

von Japan gerückt war. Während des Weltkrieges und einige Jahre danach wurde der Zündholzmarkt im fernen Osten hauptsächlich von Japan beliefert. Später ist die japanische Zündholzausfuhr auf einen Bruchteil der Vorkriegsausfuhr zurückgegangen; Schweden hat dagegen im fernen Osten seinen Vorkriegsabsatz wieder erreicht. Es hat sogar seine Ausdehnungsversuche auch auf Japan selbst erstreckt.

Der überwiegende Teil der schwedischen Zündholzausfuhr nach Großbritannien geht dort im Durchfuhrhandel nach verschiedenen anderen Ländern weiter. So sollen z. B. 1929 ungefähr 40% der schwedischen Zündholzproduktion über London versandt worden sein. Seit 1927 bestehen Vereinbarungen über einen engeren Zusammenschluß mit dem führenden Unternehmen der englischen Zündholzindustrie in Gestalt der BRITISH MATCH CORPORATION mit einem Kapital von 6 Mill. £. Auf diesem Wege sind Zündholzbetriebe in Großbritannien, Irland, Canada, Australien, Neuseeland, Südafrika und Brasilien erworben worden.

Schweden: Herstellung und Ausfuhr von Zündhölzern.

	Sicherheitszündhölzer			Andere Zündhölzer		
	Herstellung		Ausfuhr	Herstellung		Ausfuhr
	in t	in 1000 Kr.	in t	in t	in 1000 Kr.	in t
1924	29 185	28 835	28 049	5 060	5 353	5 187
1925	31 933	27 788	30 762	5 633	5 286	6 242
1926	37 392	30 679	35 766	5 140	4 771	4 826
1927	42 101	33 644	38 361	3 906	3 429	4 201
1928	45 179	35 454	43 063	3 551	3 112	2 939
1929	48 983	37 932	47 011	2 654	2 341	2 249
1930	45 124	34 729	40 998	3 510	3 521	3 088
1931			31 154			3 976

Großbritannien: Die britische Zündholzherstellung wurde nur in den Census-Jahren 1924 und 1930 ermittelt; sie ergab:

	1930		1924	
	Menge	1000 £	Menge	1000 £
Gros Schachteln mit je 50 Zündhölzern				
Sicherheitszündhölzer	2 266 000	923	2 525 000	1 030
Andere Zündhölzer	7 912 000	3 275	7 682 000	3 253

Die angegebenen Werte schließen die Accisesteuer ein; sie wurde für das Jahr 1924 auf 1,75 Million. £ und für das Jahr 1930 auf ungefähr 2 Million. £ geschätzt. Ausgeführt werden etwa 4–5% der Erzeugung. Der Inlandsverbrauch wird je zur Hälfte aus der eigenen Erzeugung und durch Einfuhr gedeckt; er betrug in den letzten Jahren:

	1927/28	1928/29	1929/30	1930/31
	In 1000 Packungen			
Packungen mit bis zu 10 Zündhölzern . .	5 304	7 114	7 028	6 698
Packungen mit 11–20 Zündhölzern . . .	56 530	74 767	87 714	91 569
	In 1000 Gros Packungen			
Packungen mit 21–50 Zündhölzern . . .	15 549	16 606	17 324	17 291
Packungen mit 51–75 Zündhölzern . . .	1 054	1 124	1 159	1 121
Packungen mit mehr als 75 Zündhölzern .	20	22	20	17

Österreich.

	Für den Inlandsbedarf				Für den Auslandsbedarf	
	Erzeugung		Verbrauch			
	Million. Schachteln	Million. Stück	Million. Schachteln	Million. Stück	Erzeugung dz	Ausfuhr dz
1923	277	17 580	254	16 160	38 034	38 731
1924	357	22 337	327	20 453	14 440	15 387
1925	351	21 832	336	20 862	26 585	23 849
1926	394	24 473	360	22 422	11 811	13 425
1927	291	18 104	312	19 512	17 827	17 990
1928	316	19 736	330	20 599	22 699	22 422
1929	364	22 646	333	20 813	17 350	17 433
1930	334	21 080	321	20 116	12 686	12 733
1931	338					9 170

Tschechoslowakei.

	Für den Inlandsbedarf						Für den Auslandsbedarf				
	1000 Kisten mit je 50 Ballen zu 100 Sch.		1000 Ballen anderer Packung		Steuerwert in 1000 Kč		Erzeugung		Ausfuhr		
	Erzeugung	Verbrauch	Erzeugung	Verbrauch	Erzeugung	Verbrauch	1000 Kisten	t	1000 Kisten	t	1000 Kč
1923 . .	103	105	1 237	1 299	12 781	13 098	56	5 010	73	6 565	26 390
1924 . .	114	108	1 300	1 283	13 985	13 345	80	7 815	78	7 616	32 367
1925 . .	117	115	856	884	13 416	13 268	88	8 786	86	8 518	31 535
1926 . .	131	128	632	632	14 420	14 073	67	6 828	70	7 069	30 060
1927 . .	134	137	52	51	13 517	13 880	61	6 130	62	6 323	27 810
1928 . .	129	130	94	95	.	.	49	5 737	51	5 846	28 858
1929 . .										5 058	26 303
1930 . .										5 139	28 130
1931 . .										3 808	17 706

In Belgien stellten 1929 17 Betriebe mit 6000–7000 Arbeitern 73,7 Milliarden Zündhölzer her; der Inlandsverbrauch war 17,5 Milliarden. (Die Erzeugung betrug 74,9 Milliarden [1925], 90,9 [1926], 69,7 [1927], 62,1 [1928].) Die Produktion ging zurück: 1930 auf 70, 1931 auf 60 und im I. Halbjahr 1932 auf 23,3 Milliarden Zündhölzer.

Über die französische Erzeugung liegen keine Angaben vor; sie vermag den Inlandsbedarf nicht zu decken, für den beträchtliche Mengen eingeführt werden. Der Verbrauch war in den Jahren 1926–1928 durchschnittlich 57 Milliarden; der Zündholzsteuerertrag betrug 240 Million. Fr.

Die italienische Erzeugung in 54 Fabriken mit 6000 Arbeitern wurde 1928 auf 80 Milliarden Zündhölzer geschätzt, von denen 66 Milliarden (darunter 30 Milliarden Wachszündhölzer) im Inland verbraucht und 14 Milliarden ausgeführt wurden. Im Jahre 1930 soll die Erzeugung ungefähr 70 Milliarden betragen haben, darunter 26 Milliarden Wachszündhölzer.

	Italien, Ausfuhr				Frankreich	
	Zündhölzer		Wachszündhölzer		Einfuhr	
	dz	1000 Lire	dz	1000 Lire	dz	1000 Fr.
1926	19 377	9 814	3 440	4 947	70 762[1]	18 327[1]
1927	9 231	4 260	3 558	3 802	78 746[1]	14 332[1]
1928	8 866	4 428	3 989	4 281	19 168	8 489
1929	9 007	3 669	5 639	5 504	29 210	14 313
1930	6 717	2 706	4 510	4 186	28 706	17 224
1931	3 989	1 740	3 963	3 755	22 384	13 431

[1] Die Einfuhrzahlen für 1926 und 1927 umfassen auch Holz für Zündhölzer.

Die Zündholzindustrie in Lettland beschäftigte 1929 794 Personen gegen 637 im Vorjahre. Der Inlandsverbrauch war 93,4 Million. Schachteln (gegen 68,7 Million. im Vorjahre). Ausgeführt wurden 97,7 Million. Schachteln (gegen 40 Million. im Vorjahre). 1931 wurden 148 Million. Schachteln (gegen 183 Million. im Vorjahre) in 4 Betrieben hergestellt.

In Litauen beschäftigten 5 größere Fabriken im Jahre 1929 311 Arbeiter; es wurden hergestellt 64 Million. Schachteln (1928), 64,1 Million. Schachteln (1929), 59,9 Million. Schachteln (1930). Der Inlandsbedarf wird auf etwas über 50 Million. Schachteln geschätzt.

Finnland hatte 1928 6 Zündholzbetriebe mit 813 Arbeitern; ihr Produktionswert war 44 Million. Finnmark. 1924 wurden in 7 Betrieben 1 137 Arbeiter beschäftigt und 513 Million. Schachteln Zündhölzer hergestellt. Ein bedeutender Teil der Produktion wird ausgeführt:

Finnländische Zündholzausfuhr.

	t	1000 Finnmark		t	1000 Finnmark
1924	4 973	44 954	1928	3 238	26 533
1925	3 988	34 265	1929	4 202	32 524
1926	4 899	37 244	1930	2 359	18 901
1927	3 838	29 926	1931	2 061	16 341

Norwegen:

	Zündholzausfuhr t	Mill. Kr.
1927 . . .	1431	1,6
1928 . . .	1485	1,1
1929 . . .	1983	1,6
1930 . . .	1471	1,3
1931 . . .	1147	.

Rußland: Herstellung und Ausfuhr von Zündhölzern.

	Herstellung		Ausfuhr
	1000 Kisten	Million. Rubel	1000 Kisten
1924/25	3 070		323
1925/26	3 730		116
1927/28	6 428	34,4	869
1928/29	6 850	42,5	1 579
1929/30	9 166	57,3	1 690

Die Entwicklung der russischen Zündholzindustrie (Vorkriegsproduktion 4,2 Million. Kisten mit 1000 Schachteln) wurde unter anderem begünstigt durch die dortigen reichlichen Vorkommen von Aspenholz. Bis zum Jahre 1930 wurde sie stark gesteigert; 1931 betrug die Ausfuhr, infolge des stärkeren Wettbewerbes durch den Schwedentrust, nur noch 5925 *t* zu 1,4 Million. Rubel gegen 13 019 *t* zu 3,83 Million. Rubel im Kalenderjahr 1930 und 21 100 *t* im Wirtschaftsjahr 1929/30. Statt der im I. Halbjahr 1932 geplanten Produktion von 4 Million. Kisten wurden nur 2,7 Million. Kisten hergestellt.

Vereinigte Staaten von Amerika.

	Erzeugung									Einfuhr			Ausfuhr	
	Zahl der Betriebe	Zahl der Arbeiter	in 1000 Kisten	1000 $	1000 Gros Schtl.	1000 $	Gesamtwert 1000 $	Materialkosten 1000 $		1000 Gros Schtl. je 100 St.	1000 $	Andere Zündhölzer 1000 $	1000 lbs.	1000 $
1919	21	3 726	.	.	.	.	18 496	6 853	1925	5 995	2 217	61	833	160
1921	22	4 539	.	.	.	.	30 274	13 240	1926	5 852	2 123	39	583	103
1923	22	4 712	.	.	.	.	23 839	11 786	1927	6 102	2 167	50	631	95
1925	25	4 627	1 825	8 513	22 339	15 097	23 610	12 913	1928	5 564	2 090	25	1 087	135
1927	19	3 905	2 280	8 663	26 850	12 210	24 906	11 884	1929	10 577	3 405	31	1 131	138
1929	19	3 569	2 862	8 507	14 288	7 572	19 500	12 200	1930	4 061	1 434	18	1 [illegible]66	154
									1931	2 528	1 136	299	825	103

Japan.

	Erzeugung				Ausfuhr		
	Zahl der Betriebe	Zahl der Arbeiter	1000 Gros Schachteln	1000 Yen	1000 Gros Schachteln	1000 Kin	1000 Yen
1919	185	20 419	43 241	39 693	41 551		32 967
1920	170	16 840	42 250	28 168	28 414		28 453
1921	158	15 916	25 411	20 884	23 154		16 239
1922	143	14 355	27 200	18 951	20 837		15 563
1923	112	11 719	24 200	14 811	15 250		10 050
1924	99	11 278	24 787	15 794	13 437		9 213
1925	33[1]	930[1]	24 140	16 988	12 860		8 733
1926	88	9 984	24 087	15 667	12 195		6 896
1927	87	9 852	.	14 540	13 573		8 155
1928	81	7 650	.	12 446	10 202	22 189	5 117
1929	.	.	.	.	6 196	13 465	3 715
1930	.	.	.	.	.	12 275	2 965
1931	.	.	.	.	.	7 537	1 409

[1] Unvollständige Angaben.

China: Einfuhr.

	Zündhölzer		Material zur Zündholzherstellung	
	1000 Gros Schachteln	1000 Hk. Taels	Piculs	1000 Hk. Taels
1925	2 858	1 153	333 571	1 838
1926	3 703	1 456	316 425	1 962
1927	6 026	2 452	347 853	2 258
1928	6 427	2 574	337 854	2 325
1929	8 413	3 316	282 203	2 103
1930	8 508	3 664	267 557	2 483
1931	2 526	.	.	.

Britisch-Indien: Zündholzeinfuhr.

	Gesamt-Einfuhr		Von Japan	Von Schweden		Gesamt-Einfuhr		Von Japan	Von Schweden
	1000 Gros Schachteln	1000 Rupies	1000 Gros Schachteln	1000 Gros Schachteln		1000 Gros Schachteln	1000 Rupies	1000 Gros Schachteln	1000 Gros Schachteln
1915/16 . .	18 304	13 800	15 278	2 321	1925/26 . .	7 929	9 345	2 291	4 838
1918/19 . .	11 119	16 400	10 743	118	1926/27 . .	6 102	6 560	956	4 521
1919/20 . .	15 015	20 400	13 932	882	1927/28 . .	3 520	3 937	330	2 935
1922/23 . .	11 285	16 700	8 320	2 656	1928/29 . .	1 532	1 722	79	1 344
1923/24 . .	11 244	14 592	5 555	5 170	1929/30 . .	974	1 089	52	886
1924/25 . .	7 265	8 889	3 497	3 015	1930/31 . .	397	411	20	360

Ende des Jahres 1916 wurde der bisherige Zoll für Zündhölzer von 5% des Wertes auf 7½% erhöht und dann im Jahre 1921 auf 12 Annas für 1 Gros und 1922 auf 1½ Rupies für 1 Gros festgesetzt; das entsprach 100–200% des Einfuhrwertes. Unter diesen hohen Schutzzöllen wurde die Zündholzindustrie in Britisch-Indien außerordentlich begünstigt. Im Jahre 1926 waren 27 Zündholzfabriken vorhanden mit einer Jahreskapazität von 18,4 Million. und einer Jahresproduktion von 10,7 Million. Gros Schachteln. Sie decken jetzt nahezu den gesamten Inlandsbedarf, der auf 18 bis 19 Million. Gros Schachteln geschätzt wird, gegenüber einem Weltbedarf von ungefähr 150 Million. Gros Schachteln.

Literatur: Allgemeines: A. BUJARD, Zündmittel, Feuerwerkerei und Feuerlöschmittel. MUSPRATTS Technische Chemie **10**, 692 [1922]; s. auch Ergänzungswerk, Bd. **1**, 2, 1055 [1921]. – Derselbe, Zündwaren. Leipzig 1910 (Sammlung GÖSCHEN). – J. FREITAG, Die Zündwarenfabrikation. Wien und Leipzig 1887; KELLNER, Handbuch der Zündwarenfabrikation. 1886. – C. HÄUSSERMANN, Sprengstoffe und Zündwaren. Stuttgart 1894. (Ältere Patente.) – W. JETTEL, Die Zündwarenfabrikation. Braunschweig 1897. – H. WAGNER, Licht und Feuer oder die Feuerzeugfabrikation. Weimar 1869; Zeitschrift für die Zündwarenindustrie; Deutsche Zündwaren-Zeitung; Deutsche Zündholz-Zeitung (Organ des Vereines deutscher Zündholzfabrikanten). – Untersuchung: H. KAST, Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. Sonderdruck aus POSTS „Chemisch-technische Analyse", Bd. **II**, 3. H. Braunschweig 1909; Sprengstoffe und Zündwaren, LUNGE-BERL, 7. Aufl., Bd. **II**. Berlin 1922. – KAST-METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig 1931. – Gesetzliches, Wirtschaftliches u. s. w.: GINTL, Die Zündhölzer auf der Wiener Ausstellung 1873. Ausstellungsbericht, H. 34. – A. W. HOFMANN, Wiener Ausstellungsbericht 1873. Braunschweig 1874. – UTERMANN, Das Phosphorverbot. Dissertation Tübingen 1904. – W. ZUERN, Die deutsche Zündholzindustrie. Tübingen 1914. – W. AMSTUTZ, Die schweizerische Zündholzindustrie. Schweizer Industrie- und Handelsstudien, H. 30. 1928. – C. HURTH, Die deutsche Zündholzindustrie in der Nachkriegszeit. Münchener volkswirtschaftliche Studien. N. F. H. 8, 1929. – E. SCHAFF, Internationale Verflechtungen in der Zündholzindustrie. Hessische Beiträge zur Staats- und Wirtschaftskunde, Bd. **II**. – Hygiene: HEINZERLING, Die Gefahren der chemischen Industrie, Bd. **I**. Halle 1887. – O. KRAUSE, Die Zündhölzchenfrage. Annaburg 1874. – B. SCHREBER, Hygiene der Phosphor- und Zündwarenarbeiter. WEYLS Handbuch der Hygiene, Bd. **VII**, 5. Abt. Leipzig 1921. – GLASER, Wiener med. Wochenschr. **75**, 980 [1925]. *L. Metz.*